



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

TESIS DOCTORAL

**Propiedades y comportamiento mecánico de nanocomposites de
polisulfona/ γ -alúmina biocompatible**

Autor:

SUSANA ANAYA PERALES

Director/es:

BERNA SERRANO PRIETO

JUAN BASELGA LLIDÓ

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

Instituto Tecnológico de Química y Materiales "Álvaro Alonso Barba"

Leganés, Octubre del 2015



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

TESIS DOCTORAL

Propiedades y comportamiento mecánico de nanocomposites de polisulfona/ γ -alúmina biocompatible

Autor:

SUSANA ANAYA PERALES

Director/es:

BERNA SERRANO PRIETO

JUAN BASELGA LLIDÓ

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: JOSÉ PASCUAL COSP

Vocal: ZULIMA MARTÍN MORENO

Secretario: ANTONIO AZNAR JIMÉNEZ

Calificación:

Leganés, Octubre 2015

ABSTRACT

Polysulfone and γ -alumina are highly promising materials for bio sanitary applications where biocompatibility, strength and hardness are key issues, but neat γ -alumina degrades the polymer at the high temperatures involved in its processing (320–360°C). It is thus necessary to find surface modification methods which, besides, should comply with the stringent biosanitary protocols for manufacturing parts in contact with the body.

Using a green chemistry methodology, it is shown that natural fatty acids are good candidates; they form bridging bidentate complexes that separate the polymer matrix from the nanoparticles. Surprisingly, although weak particle–matrix interactions are presumed, an important enhancement of mechanical performance has been found. Electron microscopy reveals an extended region of influence of the particles which has been attributed to the crystallization of the fatty acids. Nanocrystals, experience high temperature phase transitions shifted about 150 °C above their normal melting points and exclude the polymer originating a local compressive state in the matrix responsible for the properties enhancement.

On the other hand, abrasive wear tests revealed that carboxylic acid-modified alumina nanocomposites exhibited better wear abrasive resistance as compared to bare alumina nanocomposite and neat PSF. Long chain fatty acids grafted to alumina protect polysulfone from a degrading effect, without sacrificing transparency.

RESUMEN

Polisulfona y γ -alúmina son materiales altamente prometedores para aplicaciones biosanitarias donde la biocompatibilidad, la resistencia y dureza son los factores clave del diseño del nuevo material nanoestructurado a investigar. Sin embargo, γ -alúmina, es un óxido cerámico que degrada a la matriz polimérica a altas temperaturas de procesado (320–360°C). Por esta razón, es necesario encontrar un método de modificación superficial, que ante todo, cumpla con los estrictos protocolos biosanitarios de fabricación de materiales que tienen que estar en contacto con el cuerpo humano.

Utilizando una metodología por vía húmeda y un método totalmente biocompatible, es conocido que los ácidos grasos naturales son buenos candidatos para formar complejos bidentados tipo puente en la superficie de las nanopartículas. Sorprendentemente, aunque se presume que las interacciones entre matriz-partícula son débiles, se ha encontrado una importante mejora en el comportamiento mecánico de estos nuevos nanocomposites llevados a estudio. Asimismo, mediante estudios de microscopia electrónica llevados a cabo, existe una región de influencia de las partículas sobre la matriz polimérica, que se atribuye a la cristalización de estos ácidos grasos, en la superficie de las nanopartículas. Estos nano cristales, poseen transiciones de fusión unos 150 ° C por encima de sus puntos de fusión normales y somete al polímero de origen a tensiones de compresión locales llegando a ser el responsable de la mejora de las propiedades. Por otro lado, los resultados obtenidos de desgaste por abrasión revelan que los nanocomposites modificados superficialmente tiene una mayor resistencia al desgaste comparado con los nanocomposites y la matriz de PSF sin nanorefuerto. Los ácidos carboxílicos protegen a la matriz de polisulfona de los efectos de degradación, sin sacrificar la transparencia de la matriz de origen.

AGRADECIMIENTOS

“Aprenderás que el tiempo no es algo que puedes volver hacia atrás; por lo tanto, debes cultivar tu propio jardín y decorar tu alma, en vez de esperar que alguien te traiga flores. Entonces, y sólo entonces, sabrás realmente lo que eres capaz de soportar; que eres fuerte y que podrás ir mucho más lejos de lo que pensabas, cuando creías que no se podía más. Es que realmente la vida vale, cuando tienes el valor de enfrentarla”.

W. Shakespeare.

Es difícil entender la importancia de los agradecimientos de una tesis doctoral hasta que no se ha terminado. En ese momento te das cuenta de las personas que han estado presentes durante esa etapa, haciendo posible que hoy deje de ser una promesa para pasar a ser una realidad.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, Berna Serrano y Juan Baselga, por la confianza que han depositado en mí, por su apoyo y sabios consejos. Les agradezco que me abrieran las puertas de su grupo de investigación, dándome la oportunidad de tener una visión más amplia del mundo de la investigación.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la empresa Euro Ortodoncia S.L, y hacer un reconocimiento especial al Dr. Alberto Cervera por su financiación y apoyo técnico, también quiero dar las gracias a Ignacio García y Susana por estar siempre dispuestos a ayudarme, sobre todo en los malos momentos que pasé en los equipos de micro-extrusión y micro-inyección.

Y en general, quiero dar las gracias a todos los Becarios, Técnicos, Profesores y Secretaria del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid por haberme ayudado de diversas maneras.

No quiero olvidar tampoco y agradecer al centro donde he realizado mi estancia: Centro de investigación Polymer Processing Research Centre (PPRC), de la Universidad Queen's University of Belfast, especialmente a la profesora Eileen Harkin-Jones por haber aportado su experiencia en algunos aspectos de esta Tesis.

Y finalmente, pero en primer lugar, quiero dar las gracias a mi familia, en particular a mis padres, a mi novio Javi y mis amigas incondicionales, Susana y Almudena, por enseñarme a ser fuerte en los momentos más difíciles...

...Mamá, gracias por estar siempre cuando te necesito. Javi, gracias por ser mi gran apoyo, por estar siempre a mi lado, por compartir esta etapa conmigo y ser mi refugio en los momentos más difíciles de mi vida.

Y en general, gracias a todos los que formáis parte de esta película, que es mi vida.

A mi padre,

Jesús Anaya Bueno, quien compartió conmigo sus últimos años y me formó en la Universidad de la perseverancia, paciencia y esfuerzo. Aquel que me dijo, que el camino de la Ingeniería era mi sitio y destino, porque no se equivocó. Ahora, él estaría en primera fila, celebrando el cierre de este nuevo ciclo.

Mi único anhelo, que con cada persona que lea estas cortas y directas líneas que van dirigidas hacia ti, escuches con atención, estés donde estés:

“Papá, he cumplido mi promesa,

Aquí, te presento mi tesis doctoral,

Para que puedas sentarte a mi lado y leerla con calma”.

INDICE

INDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Introducción	18
I.1.1 Preparación de Nanocomposites.....	20
I.1.2 Matriz de Polisulfona	22
I.1.3 Nanopartículas γ -alúmina	23
I.1.4 Importancia de la interfase en las propiedades finales de los nanocomposites.....	24
I.1.5 Estado del arte: Desgaste abrasión nanocomposites termoplásticos.	26
I.2. Objetivos	29

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

II.1. Materiales	33
II.1.1. Matriz Polimérica	33
II.1.2. Nanopartículas	34
II.1.3. Modificadores Superficiales de Nanopartículas	34
II.1.4. Disolventes y otros reactivos	36
II.2. Modificación superficial de Nanopartículas (Método Biocompatible)	36
II.3. Método de preparación de nanocomposites (Mezcla fundido)	38
II.4. Instrumentación y Métodos	40
II.4.1. Dispersión de nanopartículas en disolución: Ultrasonidos de alta potencia.....	40
II.4.2. Dispersión de nanopartículas: Mezcla directa en fundido	41
II.4.2.1. Micro-extrusora.....	41
II.4.2.2. Micro-inyección	43
II.4.2.3. Prensa de platos calientes (Termoconformado)	45
II.4.3. Técnicas de análisis y caracterización calorimétricas.....	46
II.4.3.1. Análisis termogravimétrico, (Tga)	46
II.4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	48
II.4.4. Técnicas de análisis y caracterización espectroscópicas	49
II.4.4.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	49
II.4.4.2 Espectroscopia de absorción (UV-Visible)	50
II.4.4.3. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	50
II.4.4.4. Estudio Carga Superficial de Partículas (Potencial Z)	52
II.4.4.5. Difracción de Rayos X (DRX)	53

II.4.5 Técnicas de análisis morfológico	54
II.4.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM)	54
II.4.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	54
II.4.6 Comportamiento mecánico de los materiales	55
II.4.6.1 Ensayo de microdureza vickers (HV)	55
II.4.6.2 Ensayo de desgaste (PIN ON DISK)	55
II.4.6.3 Rugosímetro	59
II.4.6.4 Ensayos tracción (Esfuerzo-deformación)	61
II.4.6.5 Small punch test (SPT)	63
II.4.7 Comportamiento reológico de nanocomposites	66
II.4.7.1 Reómetro capilar	66
II.4.7.2 Reómetro rotacional	70
II.4.8 Otras técnicas	71
II.4.8.1 Análisis de área superficial específica (BET)	71

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN.

III. 1 Matriz polimérica de polisulfona.	74
III.1.1 Espectroscopia infrarroja (m-FTIR).	74
III.1.2 Propiedades físicas de la matriz polisulfona	77
III.1.2.1 Transiciones térmicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC).	77
III.1.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	77
III.1.2.3 Propiedades ópticas: transparencia.	78
III.1.2.4 Propiedades macromoleculares en estado sólido	79
III. 2 Nanopartículas de γ-alúmina	80
III.2.1 Cristalinidad de nanopartículas (DRX).	80
III.2.2 Morfología y movilidad electroforética de nanopartículas	82
III.2.3 Análisis de la superficie específica (BET)	88
III.2.4 Espectroscopia infrarroja (m-FTIR)	90
III.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA).	91
III. 3 Modificadores: Ácidos carboxílicos de cadena larga C₁₆-C₂₂	92
III.3.1 Espectroscopia infrarroja (m-FTIR)	92
III.3.2 Caracterización térmica	95
III.3.2.1 Transiciones térmicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC).	95
III.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	95

III.3.3 Cristalinidad ácidos grasos (DRX).	97
III. 4 Nanopartículas de alúmina modificadas	99
III.4.1 Espectroscopia infrarroja (m-FTIR).	99
III.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	102
III.4.3 Distribución de Tamaños	106
III.4.4 Densidad superficial nanopartículas modificadas	107
III.4.5 Fase Cristalina (DRX).	108
III.4.6 Procesos de cristalización y fusión de ácidos carboxílicos en las nanopartículas (DSC).	110
III.4.7 Procesos de cristalización y fusión de ácidos carboxílicos en nanocomposites (DSC)	113

CAPÍTULO IV. ESTUDIO DE DISPERSIÓN, PROCESADO NANOCOMPOSITES.

IV.1 Estudio reológico PSF/Al₂O₃ (REOLOGIA CAPILAR).	116
IV.2 Estudio reológico PSF/Al₂O₃ (REOLOGIA ROTACIONAL).	119
IV.3 Comportamiento reológico matriz de polisulfona: Micro-extrusión.	123
IV.3.1 Viscosidad en fundido de matriz de polisulfona.	123
IV.4. Mezcla directa en fundido: PSF/Al₂O₃ (Sin Modificar)	128
IV.5 Mezcla directa en fundido: PSF/Al₂O₃ (Modificada)	134
IV.5.1 Viscosidad en fundido de nanocomposites PSF/Al ₂ O ₃ (Modificada)	134
IV.6 Moldeo por Inyección de Nanocomposites.	137
IV.6.1 Presión	137
IV.6.2 Volumen	138
IV.6.3 Temperatura	138

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN TÉRMICA, OPTICA Y MORFOLÓGICA DE LOS NANOCOMPOSITES.

V.1 Caracterización térmica de nanocomposites.	142
V.2 Estabilidad térmica nanocomposites	147
V.3 Propiedades ópticas de los nanocomposites.	148
V.4 Análisis Fractográfico:	153

CAPÍTULO VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: PROPIEDADES MECÁNICAS.

VI.1 Comportamiento mecánico a Tracción.	158
VI.1.1 Curvas de Esfuerzo-Deformación	158
VI.1.2 Modulo de Elasticidad.	159
VI.1.3 Tensión de fluencia	170

VI.2 Microdureza	173
VI.3 Small punch test.....	180
VI.4 Análisis Fractográfico: Rotura Dúctil	182

CAPÍTULO VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

VI.1 Principios teóricos.....	186
VII.1.1 Teoría de contacto entre dos cuerpos sólidos (esfera- placa plana).....	186
VII.1.2 Principios teóricos: fricción con lubricación.	195
VII.1.3 Desgaste superficial por abrasión.	200
VII.2 Resultados desgaste abrasión nanocomposites	201
VII.2.1 Comportamiento desgaste abrasión en función de la carga aplicada(N).....	201
VII.2.2 Estudio de desgaste abrasivo nanocomposites.	204
VII.2.3 Estudio de Desgaste Superficial (SEM)..	208

CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES

VIII.1 Conclusiones.	216
----------------------------------	------------

CAPÍTULO IX. BIBLIOGRAFÍA

IX.1 Bibliografía.	222
--------------------------------	------------

CAPÍTULO 1

Introducción y Objetivos

I.1 INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, los materiales poliméricos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones industriales, debido a su facilidad de producción, ligereza y ductilidad, en su mayor parte a la naturaleza química del polímero. A pesar de que algunos polímeros, alcanzan un alto rendimiento en sus propiedades mecánicas, su comportamiento mecánico sigue siendo inferior comparado con otros materiales metálicos y/o cerámicos. Impidiendo así, su uso en aplicaciones más avanzadas, donde el módulo de elasticidad y la resistencia mecánica son los factores clave del diseño del producto o del nuevo material a investigar.

En este contexto, un enfoque muy positivo y efectivo para mejorar las propiedades mecánicas en la actualidad, ha sido la adición de fibras [Gersappe 2002; Jordan 2005], láminas o partículas con interfases a medida [Tjong 2006],[Crosby 2007] obteniéndose así, un buen control de la estructura y geometría para actuar como refuerzos en este tipo de materiales poliméricos.

En los últimos años, los resultados de estas combinaciones han dado lugar a materiales multicomponente que se utilizan hoy en día en aplicaciones tan diversas en la industria como la automoción, [Garces 2000] aeronáutica y aplicaciones microelectrónicas [Paul 2008] o biomédicas [Hull 1996].

Un paso más reciente en la mejora del comportamiento de estos materiales poliméricos, ha sido llevado a cabo mediante la reducción de las dimensiones del refuerzo a la nanoescala, dando lugar a nuevos fenómenos y nuevas propiedades para este tipo de materiales [Tjong 2006; Crosby 2007; Gupta 2011], asociados a la nueva región interfacial creada entre el nanorrefuerzo y polímero. Estos nuevos nanocomposites poliméricos combinan las ventajas de los polímeros orgánicos: baja densidad, versatilidad y facilidad de procesado, con otras propiedades de las partículas inorgánicas incluidas: rigidez, resistencia a la oxidación y elevadas propiedades mecánicas.

Por tanto, el principal aspecto que distingue un nanocomposite, no es solo, que sus dimensiones estén en el orden de la nanoescala; si no, el hecho de que no se cumplan las leyes de escala. Ya que, una o más propiedades son diferentes de como cabría esperar mediante la extrapolación de las propiedades del material en bloque o en la región de la microescala [Parker 2010; Terrones 2011].

Debido principalmente a las diferencias en la región interfacial creada entre el refuerzo-polímero las propiedades de esta región pueden ser totalmente diferentes del polímero de origen “bulk”. [Petrović 2000; Wu 2002], [Kovačević 2002]. Por ello, La interfase es de relevante importancia para las propiedades mecánicas de los composites debido a que sus diferentes características y comportamientos mecánicos en esta zona controlan la transferencia de carga entre la matriz y el relleno incorporado.[Kardos 1985; Kovačević 2002; Kovačević 2002] [Ash 2000; Ash 2004].

Por ello, existen ciertas diferencias frente a los materiales compuestos convencionales que hacen que el estudio y la aplicación de los materiales nanocompuestos sean de gran interés, hoy en día. La elevada razón superficie/volumen que presentan los nanorefuerzos presentes en la matriz polimérica en comparación con las cargas convencionales [Ash 2000; Ash 2004],aumentan considerablemente el área interfacial en éstos, de tal forma, que las propiedades del material estarán regidas por las nuevas propiedades creadas por su interfase. Esto se debe principalmente a la dinámica molecular local del polímero en zonas confinadas o cercanas a la denominada región interfacial que tienen un impacto muy significativo en la respuesta final de la matriz polimérica.

En este contexto, es de destacar que algunos aspectos de la naturaleza de la interfase son todavía poco conocidos. Por ejemplo, en un reciente trabajo [Ramanathan T 2008] publicado en los últimos años, donde se realiza el estudio de la temperatura de transición vítrea, T_g , de la matriz polimérica de PMMA con un 0.05% grafeno funcionalizado, los resultados muestran que la nueva temperatura de transición vítrea, es de $\sim 30^\circ\text{C}$ por encima de la T_g del polímero de origen y el módulo de elasticidad aumenta en un 33%,con tan solo cargas del 0.01% de grafeno funcionalizado . Asimismo, publicaciones realizadas en la última década [Ash 2004; Ash 2004; K. Parker 2010; Terrones 2011; Anaya 2014] han demostrado experimentalmente y teóricamente que la región de influencia de las nanopartículas, las interacciones polímero-partícula, la movilidad y la dinámica molecular del polímero difieren ampliamente del polímero original. Esto hace que la región interfacial juegue un papel fundamental en el aumento o detrimento de las propiedades térmicas y mecánicas del material final.

En general y debido a todos estos factores, el desarrollo de materiales nanocompuestos de matriz polimérica constituye una línea de investigación de gran interés, ya que permite la posibilidad de diseñar y preparar materiales con propiedades a medida y aplicaciones en diferentes áreas industriales. Asimismo, tener como objetivo potencial el campo biomédico, hace tener una necesidad de desarrollar metodologías químicas que sean compatibles con los protocolos biosanitarios a lo largo del proceso de fabricación de nanocompuestos, de la modificación de superficies de nanopartículas biocompatibles, su dispersión en matrices biocompatibles y los procesos de conformación finales.

Por ello, el propósito principal en el presente trabajo de investigación es la preparación y caracterización de nanocomposites de polisulfona PSF/ γ -alúmina para aplicaciones biosanitarias, donde las nanopartículas de alúmina han sido modificadas superficialmente con ácidos carboxílicos de cadena larga, para la mejora de las propiedades mecánicas y al desgaste manteniendo en todo momento las propiedades ópticas del material de partida.

I.1.1 PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES.

Las propiedades del nanocomposite van a depender no solo de la naturaleza y propiedades de los materiales de partida, sino también de la forma en la que se mezclan. El proceso de fabricación del nanocomposite es de primera importancia, ya que de él, va a depender el estado de dispersión de la nanofase en el material y por tanto la repartición de la zona interfacial en el seno del material, su morfología y su regularidad.

La incorporación de nanopartículas a una matriz polimérica en muy baja proporción es un campo de extraordinaria actualidad e interés científico, debido a que produce con frecuencia mejoras notables en las propiedades físicas y mecánicas del material, cuando se comparan con la matriz polimérica sin nanorrefuerzo o con los materiales compuestos convencionales, micro y macro estructurados [Tjong 2006]. La heterogeneidad en sus fases polímero-nanopartículas, siendo el polímero la fase continua, aprovecha aquellas propiedades de gran interés del material nanométrico, fuertemente marcadas por la geometría de la partícula (tamaño, forma y relación de aspecto) y su naturaleza química. En general, los nanoreforzos proporcionan las propiedades deseadas a la matriz debido a su alta relación de aspecto (área/volumen), aunque no dependerá solamente de las propiedades individuales

(matriz y nanorefuerzo) sino también de su morfología y características interfaciales [Crosby 2007], estando fuertemente influenciadas por el tamaño de sus fases y el grado de mezcla entre ambas. Así las propiedades del nanocomposite dependerán tanto de la naturaleza de los componentes como del método de preparación.

Es de destacar, que para alcanzar las características deseadas tanto mecánicas y físicas en el nuevo material compuesto, se requiere de una homogeneidad y dispersión uniforme que depende claramente del método en el cual han sido obtenidos estos nanocomposites. Sin una apropiada dispersión, el nanorefuerzo no ofrecerá mejoras en las propiedades mecánicas, respecto a las de un composite convencional, disminuyéndolas incluso. El método seleccionado para la dispersión de las nanopartículas en la matriz, será aquel que asegure la ruptura de los agregados de nanopartículas preformados, proporcionando la estabilización estérica de las nanopartículas en la matriz.

Entre los métodos de desarrollo de nanocomposites poliméricos, actualmente destacan:

1. *Síntesis de nanopartículas- in situ*: Formación in-situ de nanopartículas de tamaño inferior a 100 nm, en un disolvente que contiene el polímero disuelto. [Faucheu 2010; Li 2011].
2. *Vía húmeda*: Disolución del polímero y suspensión de nanopartículas en un disolvente común, en el cual se alcanza una óptima dispersión. [Jana 2001]
3. *Polimerización in-situ*: Los monómeros en estado líquido o en disolución permiten realizar una polimerización in-situ capaz de recubrir las nanopartículas con el polímero en el proceso de síntesis. [Hu 2009; Hu 2011]
4. *Mezcla en fundido*: Mezcla directa de las nanopartículas con el polímero en estado fundido. [Min Ho 2006; Villmow 2008].

De entre todos ellos, el método de mezcla en fundido ha sido el elegido para la preparación de los nanocomposites de polisulfona/ γ -álumina en este trabajo de investigación. La mezcla directa de las nanopartículas con el polímero en estado fundido, es el método más ampliamente utilizado al no requerir disolventes, siendo totalmente biocompatible y beneficioso para el medioambiente. Además de utilizar únicamente las técnicas habituales de transformación de plásticos como la

extrusión e inyección, nos va a permitir realizar un estudio previo de viscosidad por reometría y su variación con la velocidad de cizalla. De este modo, se estima la carga óptima de nanopartículas en el polímero y además se determina otros parámetros que ayudaran a caracterizar las propiedades de los nanocomposites. Trabajos similares se han realizado para matrices termoplásticas tales como PEEK [Bangarusampanth 2009], poliamida 6,6 [Zhang 2004], PET, [Brandao 2006], PP/EVA [Elias 2008], PP [Wu 2002], policarbonato (PC), poliestireno (PS), y poli(metilmetacrilato) (PMMA) [Zhou 2010].

I.1.2 MATRIZ DE POLISULFONA.

Las excelentes propiedades térmicas y mecánicas del PSF, junto con su alta resistencia hidrolítica a la temperatura y su biocompatibilidad [Wenz 1990; Clark 2002; El-Hibri 2002] hacen de este polímero sea adecuado para aplicaciones de ingeniería de alto valor añadido y para la fabricación de dispositivos médicos que requieren esterilización de alta temperatura como membranas para diálisis [Clark 2002] y brackets dentales [Cervera 2010]. Sin embargo, el uso más importante de la matriz de PSF en aplicaciones, tales como la Bioingeniería, ha requerido una mejora de sus propiedades y comportamiento mecánico en servicio: resistencia a la tracción y rotura, rigidez e incluso resistencia al desgaste.

Hasta la fecha esto ha sido parcialmente logrado, gracias a la combinación de la matriz de PSF con fibras de carbono. Estos materiales compuestos se han utilizado para la fabricación de varios dispositivos biomédicos tales como placas para recolocación de huesos, tornillos y alambres, clavos intramedulares, varillas de Harrington o prótesis de implante permanentemente [Thamaraiselvi 2004]. Siendo, al parecer, el uso de nanocomposites de polisulfona con otro tipo de nanorefuerzos: nanopartículas inorgánicas, fibras, *whiskers* entre otros nanorefuerzos, no utilizados hasta la fecha en este tipo de aplicaciones. No obstante, los nanocomposites de PSF ya han sido estudiados y aparecen en la literatura, pero de forma limitada. La mayoría de las investigaciones se han centrado en la mejora de este tipo de nanocomposites como membranas poliméricas. Por ejemplo, sílice [Ng 2011], arcillas [Jose 2012], silicatos [Dahe 2012], nanotubos de carbono [Kim 2007] o nanopartículas de TiO_2 [Yang 2007] se han incorporado en el PSF para mejorar la permeabilidad en membranas poliméricas, e incluso en la aplicación de membranas PSF para pilas de combustible [Mishra 2012]. No obstante sigue siendo llamativo el número tan reducido de artículos [Sur 2001; Nayak 2011;

Volkova 2011; Nayak 2012] cuyo enfoque sea el estudio de propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y del comportamiento reológico de este tipo de nanocomposites, cuando la matriz de PSF, es la fase principal en el nanocomposite.

I.1.3 NANOPARTICULAS γ -ALÚMINA.

En general, es bien conocido que la alúmina es un óxido cerámico de alta dureza que muestra una mínima o ninguna reacción con tejidos celulares e incluso siendo este material cerámico compatible para la realización de ensayos en contacto con sangre [Christel 1992; Thamaraiselvi 2004]. Al mismo tiempo, la superficie de alúmina puede ser fácilmente modificada, por lo que la incorporación de nanopartículas de alúmina en la matriz de polisulfona podría tener aplicaciones potenciales para la fabricación de dispositivos biomédicos que pueden ser sometidos a ensayos de desgaste continuo y que requieran de una mayor resistencia y rendimiento mecánico.

Gran número de estudios se han centrado en demostrar la mejora de propiedades mecánicas, resistencia al desgaste, estabilidad térmica, aislamiento eléctrico y conductividad térmica incorporando nanopartículas de alúmina en policarbonato [Hakimelahi 2010; Christmann 2011], en PTFE [Sawyer 2003], PMMA [Ash 2004; Ash 2004], en LDPE [Malucelli 2010], en resina viniléster [Guo 2006] y resina epoxi [Jin Kim 2004; Yu 2011]. La mejora de las propiedades de estos nanocompuestos de alúmina se basa principalmente en una buena dispersión de las nanopartículas. La presencia de grupos hidroxilos en la superficie de las nanopartículas inorgánicas dan como resultado una notable tendencia a formar agregados debido a las interacciones de van der Waals relativamente fuerte. Las interacciones entre estos grupos hidrofílicos son más favorables que las interacciones polímero-partícula estimulando así la formación de aglomerados que retrasan la percolación y reducen la fracción de volumen de la interfase [Chae 2005; Ciprari 2006; Han 2006; Qiao 2011]. Este hecho acaba produciendo un efecto desfavorable sobre las propiedades mecánicas y térmicas de los nuevos nanocomposites desarrollados.

De este modo el diseño de una interfase adecuada podría tanto mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste del material [Ash 2002; Bolhuis 2002; Kovačević 2002; Kovačević 2002; Shu

2006; Tannenbaum 2006] haciendo el nuevo nanocomposite más estable y óptimo para nuevas aplicaciones industriales o biomédicas.

I.1.4 IMPORTANCIA DE LA INTERFASE EN LAS PROPIEDADES FINALES DE NANOCOMPOSITES.

Generalmente, la interfase entre polímero-partícula puede modificarse mediante enlaces químicos fuertes (covalente o iónico) de moléculas o segmentos de cadena de polímeros de bajo peso molecular a través del injerto en la superficie del nanorefuerzo con el objetivo de mejorar las interacciones (entálpicas o entrópicas) con la matriz del polímero.

En estos casos, se utilizan dos métodos [Shenhar 2005; Liu 2006]: i) el injerto de cadenas de polímero con la misma o similar naturaleza que la matriz polimérica de origen y ii) el injerto o acoplamiento reactivo o no reactivo de agentes modificadores o que inducen la estabilización estérica de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica. Ambos métodos han sido ampliamente utilizados para mejorar la estabilidad y alcanzar una mejora en las dispersiones de nanopartículas.

Un ejemplo representativo fue publicado por [Hakimelahi 2010]; donde los nanocomposites de policarbonato- γ -alúmina en la matriz de policarbonato mejoraban el módulo de Young y la resistencia a la tracción. El injerto de polímeros en nanorrefuerzos de alúmina se ha utilizado en una amplia variedad de aplicaciones: injertos de polidimetilsiloxano encapsulados en matriz epoxi para una mejora de la resistencia a la humedad [Gupta 2011; Gupta 2011], fosfato de metacrilato de etilenglicol para polímeros resistentes al fuego [Cinausero 2011] o poliestireno sulfonado [Lei 2010] para mejorar la superficie en polvos de alúmina. En general, los agentes de acoplamiento más utilizados son derivados de los silanos con un grupo reactivo como (*3-methacryloxypropyl*) Isobutiltrimetoxisilano (MPS) [Bauer 2003; Zhang 2004; Guo 2006]. Guo e investigadores desarrolló una ruta de síntesis para funcionalizar nanopartículas de alúmina con MPS a través de un método vía disolvente con (THF) donde fue polimerizado el MPS e injertado con una resina viniléster para la obtención de distribuciones uniformes de nanopartículas junto con un aumento significativo en el módulo y la resistencia a la tracción. La mejora de las propiedades mecánicas fueron atribuidas a una alta deformación plástica local en el polímero debido a la mejora de la región interfacial entre la partícula-matriz.

Sin embargo, la naturaleza de las interacciones entre los grupos funcionales de los agentes de acoplamiento y las matrices poliméricas (interfase) todavía está sujeto a debate. A través de diferentes técnicas FTIR, XPS, UV microscopía electrónica y análisis mecano dinámico se han propuesto un determinado número de teorías para el mecanismo de adhesión entre el agente de tratamiento o acoplamiento superficial [Rozenberg 2008; Rao 2011; Zhang 2011]. Resulta claro, que ha sido una ruta común para mejorar el rendimiento general de los nanocompuestos poliméricos pero quedan varios otros mecanismos por ser investigados aún. Por ejemplo, no es bien conocido el efecto de la densidad de empaquetamiento o efecto de confinamiento en la interface y la configuración de la estructura en la región interfacial y por tanto, su rigidez o flexibilidad, su capacidad para difundir o relajar tensiones interfaciales de importancia en las propiedades finales del material.

Asimismo, es conocido que los procesos de relajación del polímero cercano a la superficie de las nanopartículas es diferente con respecto al polímero en bloque [K. Parker 2010], debido a la interacción que se produce del polímero con el sustrato. En general las temperaturas de transición vítrea T_g aumentan cuando hay interacciones con el sustrato, pero se observa un fenómeno de disminución de la T_g cuando el polímero presenta una elevada superficie libre y puede coexistir una gradación de temperaturas de relajación entre la frontera con el sustrato inorgánico y el extremo libre.

En este contexto, es de destacar que algunos aspectos de la naturaleza de la interfase son todavía poco conocidos sobre todo en relación al comportamiento mecánico de estos nanocomposites [Anaya 2014]; los efectos de las transiciones de fusión/cristalización en la interfase que puede inducir mejoras en el comportamiento mecánico de los nanocomposites llevados a estudio, como veremos en los resultados obtenidos en esta memoria.

I.1.5 ESTADO DEL ARTE: DESGASTE ABRASIÓN NANOCOMPOSITES TERMOPLÁSTICOS.

En general, debido a su alta complejidad y a la variedad en los mecanismos físicos, químicos y estructurales de contacto entre dos cuerpos, los estudios tribológicos ahondan en su dificultad de estudio. El estudio tribológico de desgaste por abrasión (método pin on disk) [Kobayashi 1990], siendo un ensayo de daño destructivo y por tanto irreversible provoca que un material sea eliminado o desplazado de una superficie, a causa del contacto continuo con otro cuerpo más duro, cuando ambas superficies se encuentran en movimiento relativo y uniforme. Como consecuencia, el desarrollo de nanocomposites termoplásticos con altas propiedades tribológicas requiere de una investigación profunda tal y como se presenta en la literatura [Friedrich 2011] entre las condiciones de medida, su micro y nanoestructura y las propiedades físicas y mecánicas de los materiales de partida, con el objetivo de encontrar mecanismos sinérgicos y efecto de refuerzo en los nanocomposites desarrollados.

Una indicación a los problemas similares se han descrito en la literatura de los estudios tribológicos realizados en nanocomposites poliméricos termoplásticos: PEEK [Hou 2008; Zhang 2008; Zhong 2011], PTFE [Sawyer 2003; Lee 2007; Zhang 2009], PMMA [Avella 2007; Avolio 2010], POM [Kurokawa 2000; Wang 2007; Sun 2008], PET [Bhimaraj 2005; Bhimaraj 2008], PC [Carrión 2008; Wang 2010]. Donde es de destacar que las medidas experimentales de las propiedades de fricción y de desgaste de estos nanocomposites polímeros, es muy difícil destacar una mejora concluyente en la incorporación de nanopartículas dentro de la matriz polimérica.

Esto se debe, en base a la bibliografía anteriormente mencionada, a que las medidas son efectuadas con diferentes tipos de indentadores, diferentes geometrías de contacto, cargas de aplicación y diferentes condiciones ambientales. Y por otra parte, es muy importante señalar y remarcar el papel tan importante que juega la estructura inorgánica u orgánica de los nanorrefuerzos y de su morfología, que pueden afectar claramente a las propiedades del nanocomposite desarrollado, [Tjong 2006; Crosby 2007; Gupta 2011] dando lugar a nuevos fenómenos y nuevas propiedades para este tipo de materiales, asociados a la nueva región interfacial creada entre el nanorrefuerzo y polímero, como veremos en los resultados obtenidos en este trabajo.

Sin embargo, realizada una amplia búsqueda bibliográfica y hasta la fecha del comportamiento tribológico de los nanocomposites de la matriz de polisulfona, es interesante la lista tan limitada de referencias [Nayak 2011; Volkova 2011; Jose 2012; Nayak 2012] no estando en el área de las aplicaciones para membranas, que proporcionan información de las propiedades físicas y mecánicas de la matriz de polisulfona al incorporar nanorefuerzos. Y en ningún caso, encontramos estudios realizados del comportamiento tribológico de estos nanocomposites de esta matriz polisulfona. Por esta razón y siendo conscientes de que no es posible comparar estudios del comportamiento tribológico, si el protocolo experimental no es similar o igual en todos los experimentos realizados, si que debemos dar importancia a varios estudios de dos matrices poliméricas PEEK y PMMA, que son polímeros de alto valor añadido como la matriz de polisulfona PSF, por sus similares propiedades físico-mecánicas.

PEEK es un termoplástico de alto rendimiento pero posee una baja resistencia al desgaste abrasivo, al igual que ocurre a la matriz de polisulfona. Este polímero tiene una temperatura de transición vítrea entorno a ($T_g=143^{\circ}\text{C}$) es considerado uno de los polímeros más prometedores para aplicaciones tribológicas en ambientes acuosos. Muy recientemente, [Zhong 2011] investigó las propiedades tribológicas de composites PEEK/SCF/zirconia bajo condiciones acuosas, utilizando una configuración de pin-on-disc. En este estudio se evaluó el efecto de SCF (*supercritical fluid*) en la incorporación de las nanopartículas de zirconia dentro de la matriz de PEEK. En esta investigación se concluyó que los nanocomposites mostraron excelente resistencia al desgaste en condiciones acuosas; ya que SCF soportaba la carga principal entre las superficies de contacto y protegía a la matriz polimérica de una severa abrasión en el contacto producido por pin-on-disc. Además, y por otro lado en este mismo trabajo se observó que las Nano- ZrO_2 reducían la concentración de las tensiones que soporta únicamente la matriz de PEEK, siendo este hecho, un efecto muy positivo en el desgaste por abrasión.

Asimismo, [Zhang 2008] investigó el efecto de partículas de nano-sílice en el comportamiento tribológico de PEEK: observando que la resistencia al desgaste mejoró significativamente tras incorporar nano- SiO_2 y en una carga de incorporación de tan sólo el 1% en volumen. Estos nanocompuestos demostraron la óptima resistencia al desgaste, que fue atribuida a la menor deformación perpendicular de la matriz de PEEK y a la disminución del flujo plástico tangencial de la

capa superficial involucrada en los procesos de fricción por adhesión. Además, en estos resultados se evidenció que las superficies de desgaste de los nanocomposites eran mucho más suaves que con respecto a la matriz polimérica de origen PEEK.

Por otra parte, la matriz polimérica de PMMA, es un polímero de ingeniería muy importante, pero desafortunadamente, muestra una resistencia a la abrasión bastante pobre, por lo que algunos investigadores se centraron en la preparación de nanocomposites de PMMA. En la investigación realizada [Avella 2007] se estudiaron las características tribológicas de nanocomposites basados en PMMA con nanopartículas de carbonato cálcico (CaCO_3), desarrollados a partir de la polimerización in situ. Con el fin de mejorar la compatibilidad nanopartículas/polímero inorgánico, se injertaron en la superficie de nanopartículas de CaCO_3 , cadenas de polibutilacritato. De este estudio, se concluyó que las nanopartículas de CaCO_3 , independientemente de la presencia del agente injerto, mejoraba significativamente la resistencia a la abrasión de PMMA y que también se modificaba el mecanismo de desgaste por abrasión: pasando de un desgaste abrasivo más acusado a un desgaste por adhesión y en consecuencia se mejoraba claramente la resistencia a la abrasión de la matriz del polímero. Otra investigación también realizada por [Avolio 2010] de los nanocomposites de PMMA con nanopartículas de sílice modificadas, obtenidas a través de la polimerización in situ. Se observó que al mejorar la compatibilidad entre las nanopartículas de sílice y el polímero permitió mejorar significativamente la resistencia a la abrasión de PMMA, porque las nanopartículas eran capaces de soportar parte de la carga aplicada, lo que reduce la penetración de asperezas por parte del pin utilizado en la superficie de PMMA y contribuye a la resistencia al desgaste del material.

I.2 OJETIVOS.

El objetivo general de este trabajo consiste en la preparación de nanocomposites que comprende un polímero de Polisulfona (Bisphenol-A) y nanopartículas de γ -alúmina modificadas superficialmente con diferentes ácidos carboxílicos alifáticos de cadena carbonada C_{16} - C_{22} , embebidas en él.

El método de modificación se caracteriza porque la reacción de modificación superficial a partir de las sales de los diferentes ácidos carboxílicos y mediante un método totalmente biocompatible, quedan adsorbidos en la superficie de las nanopartículas. Posteriormente y mediante la incorporación de estas nanopartículas por mezcla en fundido en el polímero, dan como resultado final la mejora de las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste de la matriz de polisulfona. Siendo, en general, de gran relevancia las marcadas diferencias en las propiedades de los nanocomposites, dependiendo del ácido carboxílico alifático C_{16} - C_{22} utilizado en la modificación superficial de las nanopartículas y manteniendo en todos los casos las propiedades ópticas del material de origen.

Los objetivos específicos de la presente investigación pueden resumirse, sobre la base de lo anteriormente expuesto, en los siguientes:

- i) Estudiar la modificación superficial de las nanopartículas de alúmina con diferentes ácidos carboxílicos alifáticos C_{16} - C_{22} con un doble objetivo. Por una parte, mejorar las interacciones con la matriz del polímero y por otra parte, inducir la estabilización estérica de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica, en el proceso de mezcla. Sabiendo que estos ácidos grasos añaden una ventaja adicional, y es que son biocompatibles y por tanto pueden formar parte de un material con aplicación biosanitaria.
- ii) Preparar nanocomposites polisulfona/ γ -alúmina con diferentes contenidos de nanopartículas de alúmina mediante un método totalmente biocompatible vía mezcla en fundido: micro-extrusión e inyección, para la mejora de las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, abrasión, rotura y micro-indentación) sin sacrificar la transparencia de la matriz de origen.
- iii) Estudio de la interfase a través de diferentes experimentos llevados a cabo a nivel macroscópico. Permitiendo así, por un lado caracterizar las propiedades de la interfase y por otro evaluar la repercusión de la interfase en las propiedades macroscópicas de los nuevos nanocomposites.

A continuación, en el segundo capítulo de esta memoria de investigación, se presenta las características químicas y físicas de los materiales utilizados para la preparación de los nanocomposites así como los equipos empleados junto a los métodos correspondientes para la caracterización y el estudio de los nanocomposites.

El tercer capítulo, contiene la caracterización de, la matriz polimérica de PSF, las nanopartículas de alúmina sin ningún tratamiento y tratadas superficialmente con los diferentes modificadores superficiales elegidos. Además, se presentan los protocolos experimentales utilizados para la reacción de los grupos hidroxilo de la superficie de la alúmina con los diferentes ácidos carboxílicos alifáticos de cadena carbonada C_{16} – C_{22} , embebidas en él y los diferentes procesos de cristalización, producidos por estos ácidos carboxílicos en la superficie de las nanopartículas

En el cuarto capítulo, se expone la incorporación de las nanopartículas en la matriz de polisulfona y la preparación de los diferentes nanocomposites objetos de esta investigación. Este proceso se llevó a cabo mediante un proceso de mezcla de fundido, a partir de las técnicas de micro-extrusión y micro-inyección. Asimismo, se presenta un estudio reológico preliminar para conocer el óptimo contenido de nanopartículas de alúmina que se deben de incorporar a la matriz de polisulfona.

El capítulo cinco, presenta la caracterización macroscópica de los nanocomposites. Se presentaran los resultados y discusión de las propiedades térmicas (esencialmente la determinación de la transición vítrea, T_g en la interfase) ópticas y de la morfología obtenida en los diferentes nanocomposites desarrollados en este trabajo de investigación.

El capítulo seis, muestra los resultados y la discusión realizada de los comportamientos mecánicos a tracción, microdureza y *Small Punch Test*, con el objetivo principal de obtener toda la información de la resistencia a tracción, micro-indentación y rotura, de estos nanocomposites llevados a estudio.

El capítulo siete, está destinado al estudio de las propiedades tribológicas y conocimiento del comportamiento a la abrasión de los diferentes nanocomposites, cuya finalidad fue alcanzar una mejora de la resistencia al desgaste por abrasión de la matriz polimérica de polisulfona,. Por último, se concluirá con el octavo capítulo donde se exponen las conclusiones más relevantes de este trabajo.

CAPÍTULO 2

**Materiales, Instrumentación
y Métodos operativos.**

En el presente trabajo de investigación, dedicado al desarrollo de nanocomposites poliméricos destinados a una aplicación biosanitaria, al reto de conseguir dispersiones sólidas adecuadas en las que la nanofase percole dentro del material, además se une la necesidad de conseguir que estos materiales sean **biocompatibles**.

Por esta razón en este trabajo, todos los materiales utilizados, así como los procesos de producción y desarrollo de los nanocomposites, tuvieron que cumplir con la estricta normativa reguladora biosanitaria europea [(EU) 14 January 2011]. Del mismo modo, bajo la normativa española Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo, todos los disolventes, reactivos y agentes de tratamiento superficial tuvieron que figurar en las correspondientes listas positivas permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos. Donde se expone que *“toda sustancia incorporada a los polímeros durante los procesos de síntesis, elaboración o transformación, con el fin de facilitar dichos procesos y/o modificar convenientemente las propiedades finales del producto acabado”* con excepción de los colorantes deberán figurar en las correspondientes listas positivas.

II.1. MATERIALES.

II.1.1 MATRIZ POLIMÉRICA.

Polisulfona Bisfenol-A (PSF) Ultrason S 2010 natural, suministrada por la empresa alemana BASF, es un polímero amorfo de elevada transparencia y con una temperatura de transición vítrea (T_g) entorno a los 185 °C. Su estructura química se muestra en la Figura II.1.

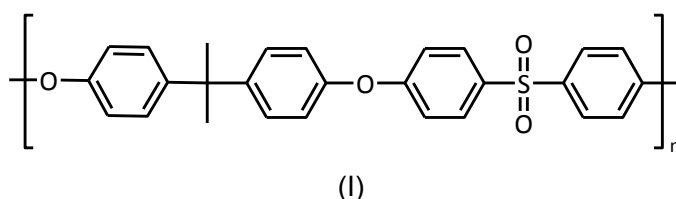


Figura II.1. Estructura química Bisfenol-A polisulfona (PSF)

Esta matriz polimérica (PSF), inherentemente a su estructura química con anillos aromáticos y a la unidad de repetición de los grupos sulfona, lideran la restricción en la rotación de las cadenas del polímero y ejercen elevadas fuerzas de atracciones intermoleculares, dando explicación a las excelentes características tanto de *rigidez y dureza* de este material, según establece su fabricante en sus especificaciones. Asimismo, la posición (-para) de los átomos de oxígeno entre los anillos aromáticos, desempeñan un papel fundamental en la estructura química del PSF, permitiendo a este polímero tener una buena estabilidad a la hidrólisis y a la degradación oxidativa. Siendo su peso molecular en número y peso $M_n = 13600$, $M_w = 53800$ [Hoffmann 2007] respectivamente

Por estas razones, es bien conocido [Robeson 1994; Jana 2001; Sur 2001] [Nayak 2011; Volkova 2011; Jose 2012; Nayak 2012] que este material ha sido considerado un termoplástico de ingeniería de alto valor añadido, siendo incluso su uso aprobado en aplicaciones biosanitarias [Vanholder 1994].

II.1.2. NANOPARTÍCULAS.

En este trabajo se ha empleado como refuerzo inorgánico nanopartículas de γ -alúmina comerciales suministradas por Sigma-Aldrich.Co, con un diámetro medio ≤ 50 nm (TEM), como especifica en su ficha técnica el proveedor.

La fase cristalina γ -alúmina, [Kao 2000; Wang 2005] es la más comúnmente empleada como agente de refuerzo, gracias a su buen balance de propiedades. En la Figura II.2, se muestran las diferentes fases cristalinas de este óxido cerámico. Asimismo, en la siguiente Tabla II.1, se muestran algunas características fundamentales de este nanopartículas inorgánicas suministradas por el propio fabricante.

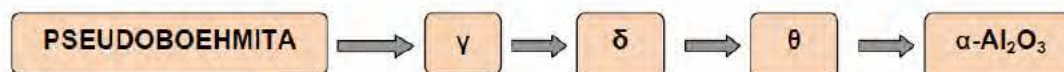


Figura II.2 Transformación cristalina de Alúmina.

Tabla II.1. Características fundamentales nanopartículas γ -alúmina.

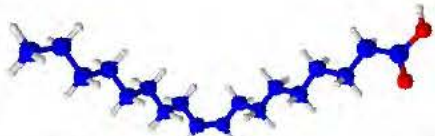
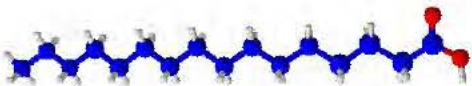
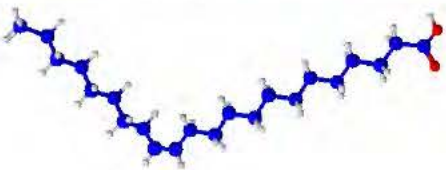
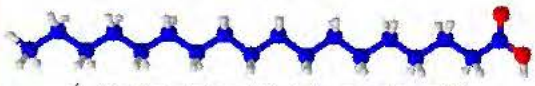
Peso Molecular (g/mol)	Punto de Fusión (°C)	pH (20°C)	Densidad (g/cm ³)	Superficie Específica BET (m ² /g)	Dureza Knoop
101.96	2.038	9.4-10.1	3.95-4.1	130-150	~2000

II.1.3. MODIFICADORES SUPERFICIALES DE NANOPARTICULAS.

Como modificadores superficiales de las nanopartículas de γ -alúmina, se han seleccionado cuatro ácidos carboxílicos biocompatibles de cadena carbonada (C_{16} - C_{22}): *Ácido palmítico y esteárico*, como ácidos grasos saturados y *ácido oleico y erúico* como ácidos grasos monoinsaturados.

Todos ellos fueron suministrados por el proveedor Sigma-Aldrich.Co con una pureza superior al 98%, siendo utilizados sin ningún tipo de purificación posterior. Su estructura y propiedades físicas figuran en la siguiente Tabla II.2.

Tabla II.2. Estructura química y características de ácidos carboxílicos de cadena larga (C₁₆–C₂₂).

Ácidos Carboxílicos ([Dawson 1986; Fasman 1989])	Peso Molecular (g/mol)	Temperatura Fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)
 Ácido Oleico: (cis-9-Octadecenoic acid) C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	13.4	0.890
 Ácido Palmítico: (Hexadecanoic acid) C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43	63.1	0.849
 Ácido Erúico: (cis-13-Docosenoic acid) C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338.57	35	0.860
 Ácido Estéarico: (Octadecanoic acid) C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	69.6	0.847

II.1.4. DISOLVENTES Y OTROS REACTIVOS.

De los posibles disolventes utilizados y siguiendo la normativa vigente del Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo, en este trabajo se ha utilizado los siguientes disolventes, sin ningún tipo de purificación posterior y suministrada por la empresa Sigma Aldrich. Co:

- Acetona (98%, de pureza) y agua Milli-Q, para llevar a cabo la reacción de modificación de las nanopartículas de alúmina.
- N-metilpirrolidona (99% de pureza) como mejor disolvente de la matriz de Bisfenol-A polisulfona (PSF).

Para mantener el pH básico durante la modificación superficial de la alúmina, se utilizó Hidróxido sódico (98,0% de pureza).

II.2 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS (MÉTODO BIOCOMPATIBLE).

Varios métodos de modificación superficial de nanopartículas con ácidos carboxílicos, incluidas nanopartículas de alúmina, y su dispersión en disolventes orgánicos han sido reportados en los últimos años [Rozenfel'd 1982; Lee 1993; Capelle 2003; Jen-Chieh 2006; Zhang 2006; Lim 2007].

Entre los que destacan:

- Método Jau –Ho-Jean. J.-C. Liu, J.-H. Jean, C-C Li, *Dispersion of Nano-Sized alpha-Alumina Powder in Non-Polar Solvents*, J. Am. Ceram. Soc., 89 (3) 882–887 (2006).
- Método Gromov. Y-S. Kwon, A. A.Gromov, J. I. Strokova, *Passivation of the surface of aluminium nanopowders by protective coatings of the different chemical origin*, App. Surf. Sci. 253, 5558–5564(2007).

Es conocido que una forma de obtener suspensiones estables de alúmina en disolventes no polares [Liu 2006], consiste en el tratamiento de la superficie de las nanopartículas inorgánicas con diferentes ácidos carboxílicos de cadena larga. De este modo, se puede llegar a crear la unión química entre el grupo carboxilato y los cationes aluminio ($\text{RCOO}^- - \text{Al}^{3+}$) en la superficie de la partícula [Capelle 2003; Wu 2004] y, por otra parte, se proporciona un carácter hidrofóbico a las

nanopartículas con el objetivo principal de evitar la formación de agregados y mejorar la compatibilidad de las nanopartículas, de naturaleza inorgánica con la matriz de polisulfona, de naturaleza orgánica.

El método de modificación superficial de las nanopartículas de alúmina en este trabajo se caracteriza porque la reacción de modificación superficial a partir de las sales de los diferentes ácidos carboxílicos y mediante un método totalmente biocompatible, en medio acuoso, quedan covalentemente unidas a la superficie de las nanopartículas como muestra la siguiente Figura II.1.

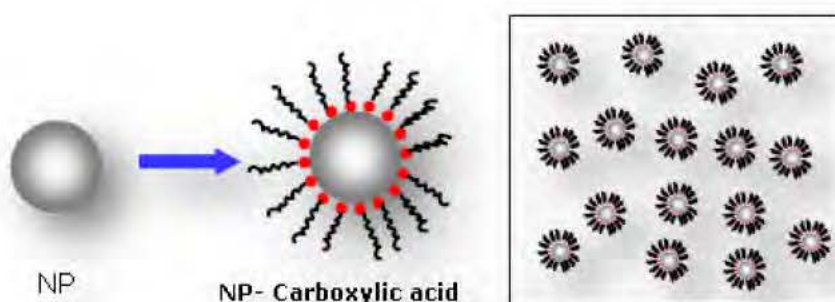


Figura II.1. Esquema de la modificación superficial de las nanopartículas

En la primera etapa, el ácido carboxílico de cadena carbonada $C_{16}-C_{22}$, no soluble en agua, es forzado a ionizarse en una disolución acuosa de NaOH, [Capelle 2003], alcanzando un pH de 11 a una temperatura controlada entorno a $(80-90^{\circ}\text{C})$, con agitación mecánica durante 30 min. De este modo y en esta primera etapa, las sales sódicas de los diferentes ácidos carboxílicos (palmítico, esteárico, oleico y erúico) son formadas con el objetivo principal de ser químicamente ancladas a la superficie de las nanopartículas de alúmina. En una etapa posterior, se añaden las nanopartículas de γ -alúmina, con agitación mecánica y ultrasonidos durante 5 minutos hasta alcanzar un tiempo de 60 min, a 85°C ,

En la siguiente Tabla II.3, se resumen las principales condiciones de reacción y cantidades, teóricas calculadas, en base a estudios teóricos previos, para alcanzar el recubrimiento superficial completo de las nanopartículas de alúmina, considerando $4\text{OH}/\text{nm}^2$, para todos los ácidos grasos utilizados en el presente trabajo.

TablaII.3. Condiciones de reacción en el método de modificación superficial nanopartículas.

Ácido Carboxílico (g)	Disolución (ml)	pH	Temperatura (°C)
0.25-0.4	200	11-12	85°C

Una vez finalizado el tiempo de reacción, las nanopartículas modificadas superficialmente con los diferentes ácidos carboxílicos (C_{16} - C_{22}), fueron llevadas a temperatura ambiente, centrifugadas a 4000rpm durante 15 min , filtradas y lavadas con agua y/o acetona hasta alcanzar un pH próximo a 7, para eliminar el residuo de ácido graso y/o sal sódica no reaccionado.

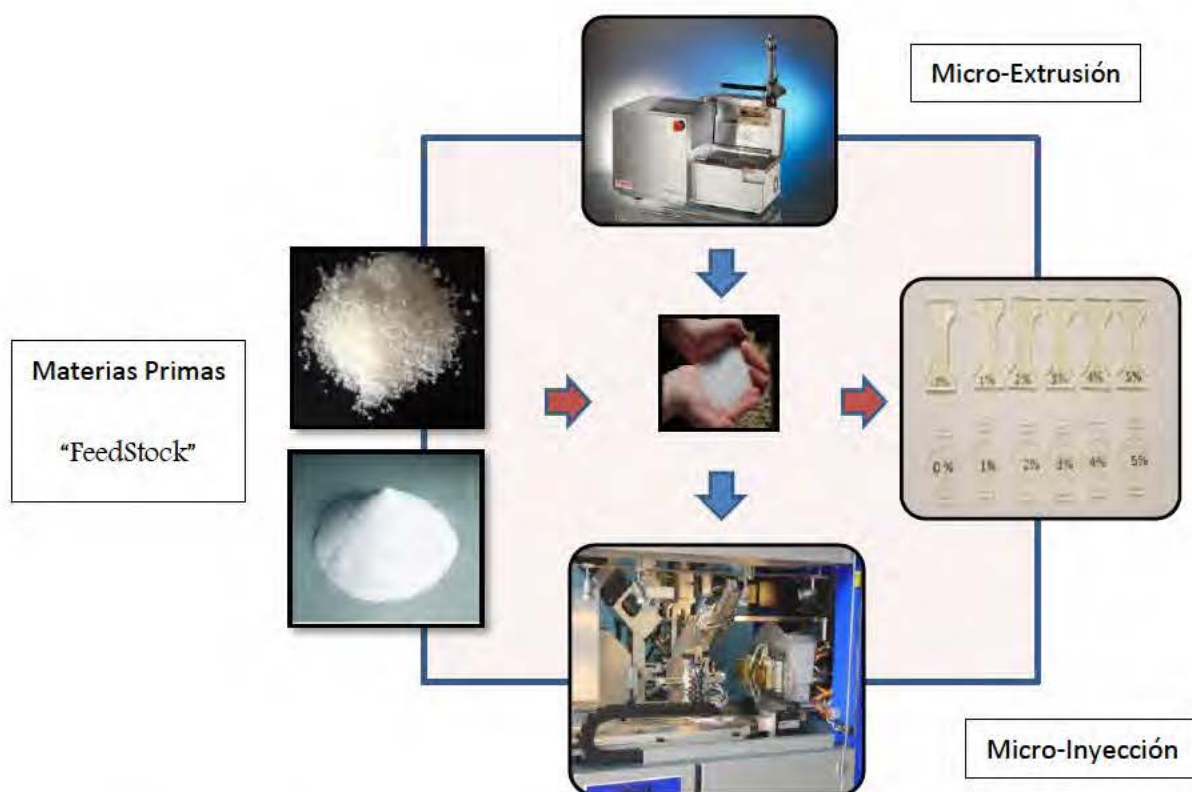
Por último, las nanopartículas de γ - alúmina modificadas superficialmente fueron secadas a 120°C durante 24 horas para eliminar la humedad en su superficie y mantenidas en el desecador hasta su posterior utilización. En el Capítulo III de esta memoria, se presenta los resultados obtenidos en la modificación superficial de las nanopartículas de γ - alúmina.

II.3 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE NANOCOMPOSITES (MEZCLA FUNDIDO).

Entre las diferentes técnicas de preparación de nanocomposites [Hussain 2006] [Villmow 2008; Faucheu 2010; Hu 2011; Li 2011] destacan: Dispersión de nanopartículas por vía húmeda, polimerización *in situ*, síntesis de nanopartículas *in situ* y mezcla directa en fundido.

En este trabajo de investigación, como se expondrá en detalle en el capítulo IV de esta memoria, la técnica de mezcla directa en fundido, gracias a la micro-extrusión y micro-inyección proporcionó la mejor homogeneidad y dispersión de nanopartículas en la matriz de polisulfona, de origen.

Las diferentes etapas del proceso de mezcla en fundido llevadas a cabo en este trabajo se esquematizan en el siguiente Esquema II.1.



Esquema II.1. Etapas de mezcla en fundido y preparación nanocomposites polisulfona-alúmina.

La preparación de las mezclas para la obtención de los diferentes nanocomposites se preparó a partir de las mezclas de nanopartículas ya modificadas y sin modificar con la matriz de polisulfona (PSF) en dos etapas, teniendo una etapa previa de acondicionamiento de la materia prima o *feedstock*. Inicialmente, en la etapa de *acondicionamiento*, las nanopartículas de alúmina comerciales o las ya tratadas superficialmente con los diferentes ácidos grasos, al igual que la matriz de polisulfona, se les realizó un tratamiento térmico a 150°C, durante un mínimo de 24 horas, para eliminar cualquier posible rastro de humedad retenida en los materiales antes del proceso mezcla en fundido por micro-extrusión.

Ya, en *la primera etapa*, se empleó un equipo de micro-extrusión en discontinuo, una micro-extrusora Haake Minilab II (Thermo) de doble husillo (cónico), para incorporar directamente y dispersar homogéneamente las nanopartículas a la matriz de polisulfona obteniendo el denominado *masterbatch* con un 10% en peso de nanopartículas. Este *masterbatch* obtenido mediante micro-extrusión, con posterioridad se granzó, a partir de una granceadora de plástico, para más tarde

añadir la cantidad necesaria de polisulfona virgen, hasta alcanzar por dilución la composición deseada final, entre 1 y 5% en peso de nanopartículas en la matriz polimérica.

Ya en *la segunda etapa y final*, la mezcla obtenida se procesó por micro-inyección, empleando para ello una micro-inyectora Microsystem 50 (Battenfeld), con el objetivo de fabricar probetas con la forma y geometría deseada (circulares y hueso, de dimensiones 0.45x7mm y 16x3x1mm, respectivamente) destinadas a la caracterización de las propiedades mecánicas y tribológicas de los diferentes nanocomposites desarrollados en este trabajo.

II.4 INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS.

II. 4 .1 DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN DISOLUCIÓN. ULTRASONIDOS DE ALTA POTENCIA.

El uso de la cavitación ultrasónica, tuvo como objetivo principal alcanzar una distribución de tamaños de partícula homogénea y la preparación de dispersiones estables para el proceso de modificación superficial de nanopartículas de alúmina.

Es conocido que en los procesos de mezcla directa en fundido para obtener los nanocomposites por extrusión, se pueden llegar a generar una distribución de tamaño de nanopartículas muy elevado, con aglomerados cercanos a la micra. Por ello, previa a la etapa de procesado es necesario realizar tratamientos fisicoquímicos [Jen-Chieh 2006; Bihari 2008] en las superficie de las nanopartículas, que junto con ayuda de técnicas que introducen altas fuerzas de cizalla, puedan contrarrestar las fuerzas de atracción entre partículas, principalmente fuerzas de van der Waals, y eviten la aglomeración de las nanopartículas y consecuentemente formación de agregados. El modelo empleado en la realización de los experimentos fue el generador de ultrasonidos Hielscher UIS250L con una frecuencia de operación máxima de 24 KHz. La amplitud de oscilación se mantuvo al 70%, que proporcionó el sonotrodo tipo LS24D5.

II.4.2 DISPERSIÓN DE NANOPARTICULAS: MEZCLA DIRECTA EN FUNDIDO.

II.4.2.1 MICRO-EXTRUSORA.

Para la incorporación y dispersión de las nanopartículas de alúmina en la matriz polimérica de polisulfona por mezcla en fundido, se utilizó una micro-extrusora de doble husillo (cónico) Haake Minilab II (Thermo) fabricada por Thermo Electron Corporation. En la siguiente Figura II.4 se muestra una vista frontal del equipo y de la campana de extracción de gases y/o partículas volátiles, diseñada por la empresa EUROORTODONCIA. SL.

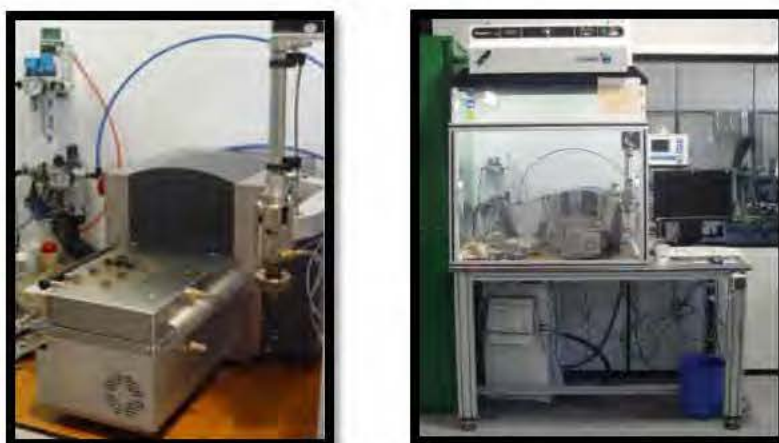


Figura II.4. Microextrusora e instalación de campana de extracción de gases y partículas volátiles.

Este equipo de micro-extrusión Haake Minilab II (Thermo) está especialmente diseñado para la incorporación y mezcla en fundido de todo tipo de nanorrefuerzos en materiales poliméricos de alto valor añadido [Li 2004; Yudin 2005; Yudin 2007; Hassan-Nejad 2009].

Gracias a su innovador diseño de extrusión en discontinuo, permite la medida de pequeñas variaciones en la caída de presión del material, pudiendo realizar estudios preliminares de procesabilidad y reología de nanocomposites poliméricos [Moghaddam 2009], con una cantidad de muestra de tan solo 5 g y temperaturas de procesamiento que pueden llegar a alcanzar los 420°C.

En la siguiente Figura II.5 se muestran los husillos diseñados especialmente para este trabajo en la cámara de mezcla de la micro-extrusora., con un recubrimiento de carburo de silíceo, para contrarrestar el elevado efecto abrasivo de las nanopartículas de alúmina, en el proceso de mezcla.



Figura II.5. Husillos geometría cónica contrarrotantes (SiC) : A) Válvula Bypass de control, B) Canal de recirculación y traductores de presión. C) Boquilla rectangular de salida de material.

Como se ilustra en la Figura II.5 anterior, gracias a tener integrados en el canal de recirculación dos transductores de presión, permitió realizar una estimación inicial de la viscosidad en fundido y de la procesabilidad, tanto de la matriz de polisulfona y de los distintos nanocomposites de polisulfona. El registro y control en las variaciones del par de torsión y la temperatura del material de cada ensayo fueron realizados gracias al control asistido por ordenador que incorpora el equipo, como se verá con más detalle en el capítulo IV de esta memoria.

En la siguiente Tabla II.4 se muestra las condiciones de procesado para la matriz de polisulfona y los nanocomposites en este equipo de micro-extrusión.

Tabla II.4. Condiciones de procesado en el equipo de micro-extrusión Haake Minilab II (Thermo).

	Temperatura (°C)	Tiempo Recirculación (min)	Velocidad Husillos (r.p.m)	Cantidad de Muestra Máxima (g)
Polisulfona (PSF)	360	10	150	5
Nanocomposites	360	10	150	5

II.4.2.2 MICRO-INYECCIÓN.

Para el moldeo por micro-inyección de las probetas (circulares y hueso) destinados para el ensayo y la caracterización de las propiedades mecánicas y tribológicas de la matriz de polisulfona y nanocomposites, se utilizó un micro-inyector Microsystem 50 fabricada por Battenfeld, ubicada en la empresa Euroortodoncia. SL. En la siguiente figura Figura II.6-7 se muestra una imagen del equipo de microinyección y el molde utilizado para obtener las diferentes probetas tanto circulares y hueso de los distintos nanocomposites desarrollados en este trabajo por la empresa Euroortodoncia. SL :



Figura II. 6. Micro-inyectora Microsystem 50 fabricada por Battenfeld,

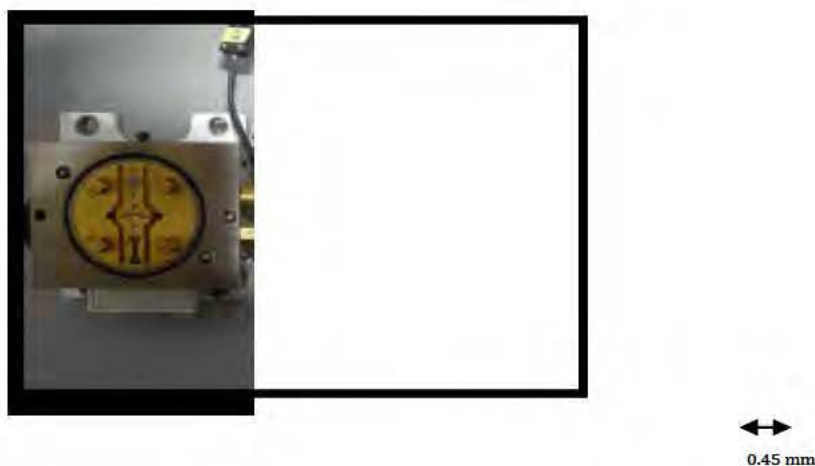


Figura II. 7. Desarrollo del molde para la creación de las probetas circulares y en forma de hueso para la caracterización mecánica y tribológica.

El molde de la Figura II.7, permitió fabricar las probetas circulares de dimensiones (0.45x7 mm) y las probetas en forma de hueso de dimensiones (16x3x1 mm) de los diferentes materiales llevados a estudio en un mismo batch.

Desde el punto de vista mecánico, como se ilustra en el siguiente esquema de la Figura II.8, la microinyectora Microsystem 50, dispone de una unidad de plastificación dotada de un husillo de extrusión de 14mm que garantiza la adecuada homogenización de la mezcla sin riesgo de degradación. Asimismo, su sistema de micro-inyección por pistón, diferenciado claramente del sistema de dosificación, permitió llenar controladamente la cavidad del molde, lo más rápido posible (16 s) para aprovechar la fluidez del material a inyectar y lograr una compactación de cada pieza inyectada dentro del molde.

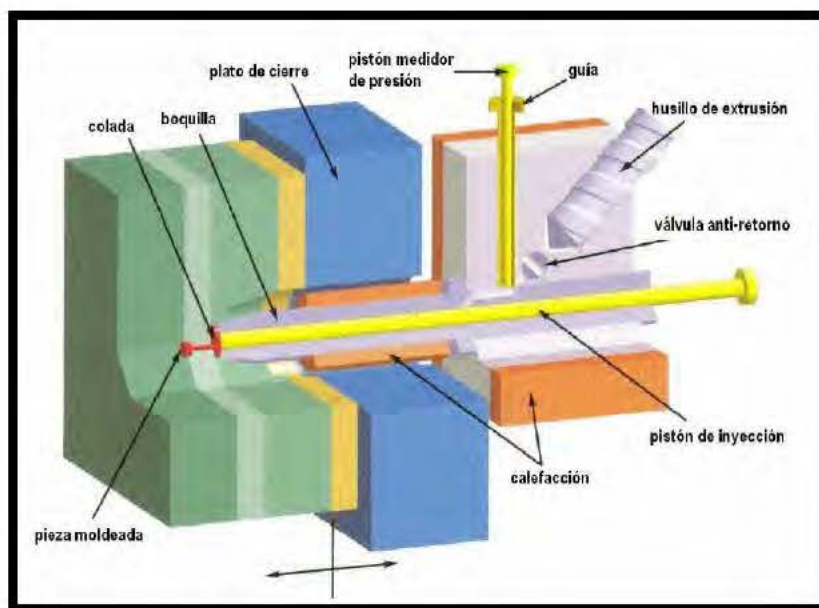


Figura II. 8. Unidades de Dosificación y Micro-inyección de micro-inyectora Microsystem 50.

En la siguiente Tabla II.5, se muestran las condiciones de procesado en este equipo de micro-inyección.

Tabla II.5. Condiciones de procesado en el equipo de micro-inyección Microsystem 50.

	Temperatura inyección husillo (°C)	Temperatura unidad de dosificación (°C)	Temperatura boquilla (°C)	Temperatura en moldes (°C)	Presión de inyección (bar)	Velocidad Inyección (mm/s)	Tiempo Ciclo (s)
Polisulfona	350	345	345	135	989	200	20
Nanocomposites	350	345	345	135	989	200	20

UNIDAD DE CIERRE		UNIDAD DE INYECCIÓN	
Fuerza de Cierre	50(KN)	Diámetro Husillo de Extrusión	14 mm
Fuerza de Apertura	10 (KN)	Diámetro del pistón de inyección	5 mm
Recorrido de Apertura	30mm	Presión máxima inyección	989 bar
Fuerza de Expulsión	1(KN)	Volumen teórico de inyección	560 (cm ³)
Carrera de los pines de expulsión	8mm	Velocidad de Carga de material	20 mm/s
Tiempo de ciclo	20s	Velocidad de inyección	200 mm/s
Velocidad de Giro Molde	250 mm/s	Presión de compresión	495 bar
Fuerza de Giro Moldes	25 (KN)	Tiempo de enfriamiento	16s

II. 4.2.3 PRENSA DE PLATOS CALIENTES (TERMOCONFORMADO).

La técnica de moldeo por compresión, termoconformado, se utilizó para preparar probetas circulares y halterios de los nanocomposites, gracias a la acción combinada de presión y temperatura en el interior de un molde. Este método de moldeo se llevó a cabo para la preparación de probetas con elevados contenidos de nanopartículas en la matriz de polisulfona. Debido a las dificultades encontradas mediante mezcla directa en fundido cuando las cargas de nanopartículas eran superiores al 10%, estas probetas no se pudieron preparar por micro-inyección.

La prensa de platos calientes TP400, suministrada por Fontune Grotjiness, consta de dos planchas metálicas parejas de dimensión (320 x 320 mm) y una fuerza de cierre de 400KN. En el siguiente esquema de la Figura II.9, se muestran las condiciones de ensayo en este equipo, temperatura (°C) y presión (KN) frente al tiempo de procesado de la matriz de polisulfona y los diferentes nanocomposites moldeados.

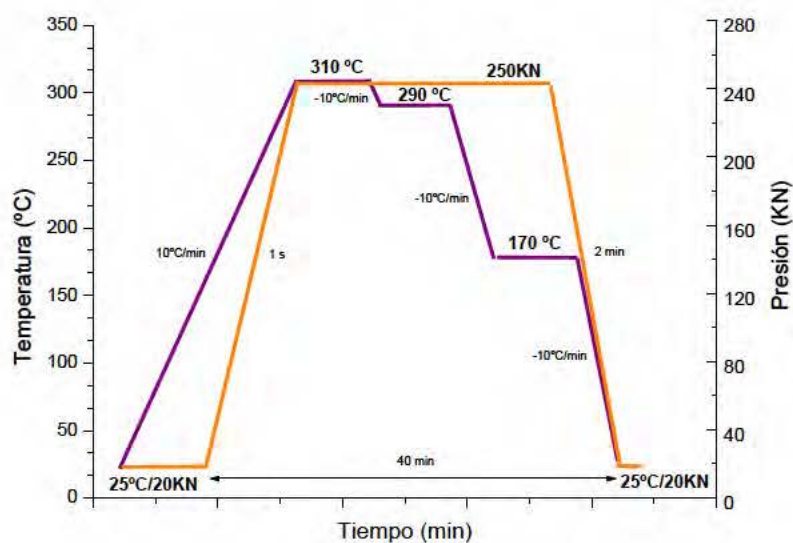


Figura II. 9. Condiciones experimentales prensa de platos calientes (termoconformado).

II.4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN CALORIMÉTRICOS.

II.4.3.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA.

El equipo de análisis termogravimétrico o termogravimetría, TGA fue empleado fundamentalmente para la determinación de la estabilidad térmica, la caracterización de los diferentes materiales llevados a estudio y la determinación del análisis composicional de: nanopartículas, polímero y diferentes agentes de tratamiento superficial. Este equipo de análisis térmico permitió analizar la pérdida de masa (%) cuantitativa en función de la temperatura (°C).

De este modo, se llevó a cabo la caracterización de las nanopartículas de alúmina modificadas superficialmente y la determinación del análisis composicional de los diferentes nanocomposites con un contenido de nanopartículas del 1 al 5% en peso.

En este trabajo se ha utilizado dos termobalanzas diferentes PERKIN ELMER STA 6000 y PERKIN ELMER Pyris1. De este modo y mediante la elección cuidadosa del programa dinámico de temperatura y la atmosfera de trabajo, cada uno de los termogramas proporcionó información relevante de las variaciones de pérdida de peso asociado a la descomposición térmica de cada parte constituyente del material ensayado.

En la Figura II.10,11 se muestra, a modo de ejemplo, un termograma de la degradación de la matriz de polisulfona (PSF) y su derivada termogravimétrica (DTG), realizados en atmosfera controlada de nitrógeno, en la que se observa una única transición correspondiente a la descomposición térmica que experimenta el polímero asociada a su estructura química.

Figura II.10

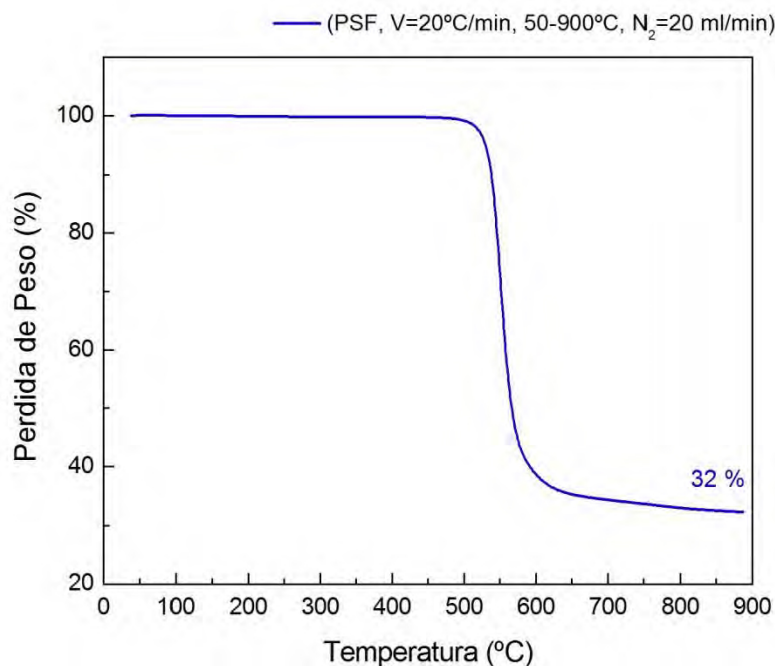


Figura II.11

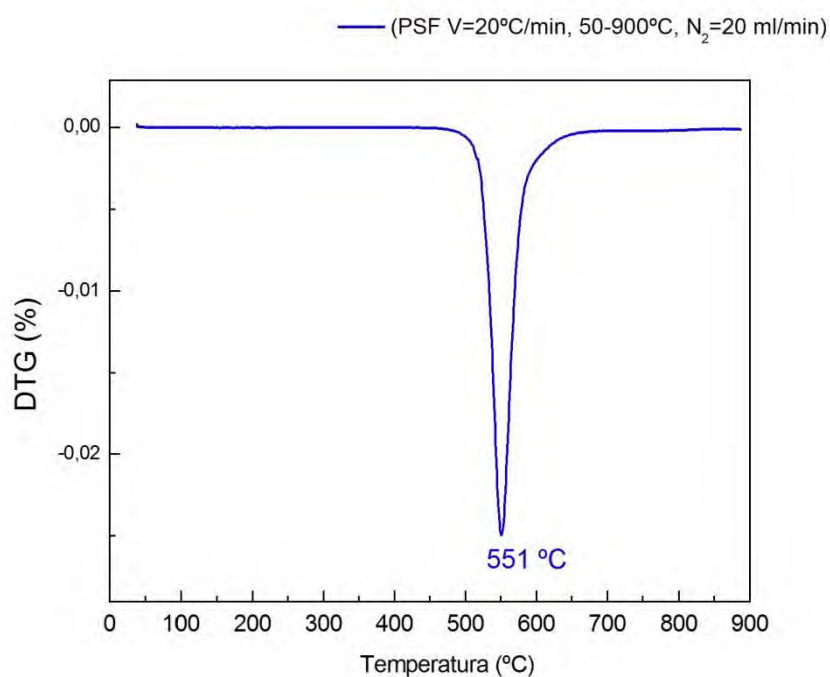


Figura II.10,11. Análisis Termogravimétrico de Bisfenol-A polisulfona (PSF).

II.4.3.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La técnica calorimétrica (DSC) principalmente fue utilizada en este trabajo para dos aplicaciones concretas:

- a) Estudio y la determinación de la temperatura de transición vítrea de la matriz de polisulfona y de los diferentes nanocomposites.
- b) Estudio de la cristalización y fusión de los ácidos carboxílicos de partida estudiados y la cristalización de estos ácidos carboxílicos sobre la superficie de las nanopartículas de alúmina.

Esta técnica de análisis calorimétrico es una de las más empleadas en el estudio de polímeros, debido a la determinación y cuantificación de los procesos de primer orden, tales como calores de fusión y cristalización, calores específicos y entalpías de reacción. Y de igual forma, permite analizar procesos de segundo orden como son las transiciones vítreas de los materiales poliméricos.

En este caso, se han utilizado dos calorímetros diferentes un *DSC Perkin Elmer Pyris Diamond* y un *DSC Mettler Toledo 822* equipado con un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido que permite realizar barridos a bajas temperaturas. Ambos calorímetros fueron calibrados con muestras patrón de indio y zinc de alta pureza. Experimentalmente, todas las muestras fueron colocadas en cápsulas de aluminio selladas de capacidad 50 μL , conteniendo cada una un peso aproximado de muestra entre 15–20mg y realizándose los ensayos de medida en atmósfera de nitrógeno controlada. Como referencia fue usada una cápsula de aluminio vacía y sellada.

■ DETERMINACIÓN TRANSICIÓN VITREA

En un barrido dinámico por DSC, la transición vítrea se detecta por un salto en la capacidad calorífica en el termograma correspondiente, muy significativo en el registro de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia. La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) considerada como una transición de segundo orden y de no equilibrio termodinámico está afectada por la velocidad de barrido de temperatura y la historia térmica de la muestra. Por esta razón, en el presente trabajo su determinación fue llevada a cabo mediante barridos de calentamiento a una

velocidad de 10°C/min, siendo determinada siempre para el segundo barrido térmico realizado, después de eliminar la historia térmica inicial del material.

En la evaluación de la T_g de cada muestra a ensayar, se siguió el criterio del punto medio de la transición, es decir, la T_g se calculó a la mitad de la altura del incremento en la capacidad calorífica ($\frac{1}{2} \Delta C_p$), tal y como se observa a modo de ejemplo en la Figura II. 12, para la matriz polimérica de polisulfona (PSF).

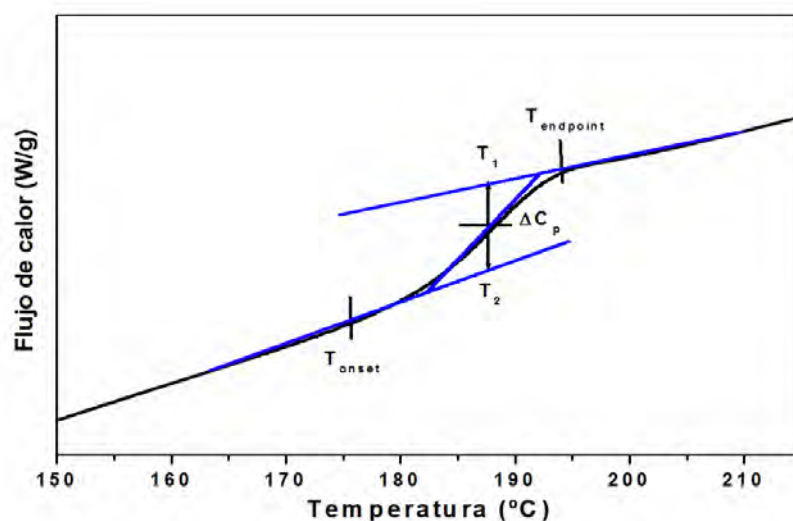


Figura II.12. Determinación de T_g Bisfenol-A polisulfona (PSF).

II.4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICAS.

II.4.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

La región del infrarrojo IR, correspondiente a la espectroscopia IR mediano (mIR), es muy sensible a las transiciones vibracionales y rotacionales características de los enlaces de las moléculas. La espectroscopia vibracional aportó gran información sobre la naturaleza de cada material, su composición, su estructura, e incluso permitió determinar la naturaleza de las posibles impurezas. De este modo, fue posible llevar a cabo el registro de las diferencias en la intensidad de las bandas de absorción frente a la frecuencia de forma cuantitativa y/o cualitativa en cada sustancia.

El espectrómetro utilizado fue un Perkin Elmer GX-2000. Cabe destacar, que esta técnica espectroscopia se empleó fundamentalmente para la caracterización de los materiales de partida y para la obtención de información característica del tipo de unión química creada en la reacción de modificación de las nanopartículas de alúmina con los diferentes ácidos grasos, estudiado con más detalle en el Capítulo III, de esta memoria. Experimentalmente, cada muestra se preparó a partir de una pastilla con KBr, con aproximadamente un 1% en peso de muestra, finamente dispersas y creadas bajo presión, para obtener una buena transparencia. Los espectros se registraron en el intervalo $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 1 cm^{-1} y acumulando 25 barridos por muestra.

II.4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN (UV-VISIBLE).

La espectroscopia UV-visible se utilizó para cuantificar la transparencia de los nanocomposites, y determinar la pérdida de transmitancia por la inclusión de nanopartículas de alúmina.

Esta técnica espectroscopia UV-Vis basada en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible, donde el rango visible se encuentra entre (780–380nm) y el UV (380–200nm) aportando relevante información de una muestra y siendo posible incluso identificar algunos grupos funcionales de su estructura orgánica.

Las medidas de transmitancia (%) de las probetas se realizaron con un espectrofotómetro UV-VIS Jasco V-650 en el intervalo de longitudes de onda entre 800–300 nm a una velocidad de 60 nm/min, con doble haz. Esta técnica permitió identificar las diferencias de la transparencia de cada material desarrollado en esta investigación.

II.4.4.3 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS).

La técnica de dispersión dinámica de luz (*DLS*, por sus siglas en inglés: *Dynamic Light Scattering*) es una técnica fundamentalmente utilizada para el estudio de la distribución de tamaño de nanopartículas en un medio fluido.

El equipo utilizado fue Malvern Instrument Zeta-Sizer NanoZS90 para determinar el perfil de distribución de las nanopartículas de alúmina dispersas en los diferentes disolventes utilizados en este trabajo. En la siguiente Figura II.13, se muestra un esquema del proceso de medida del equipo *DLS*.

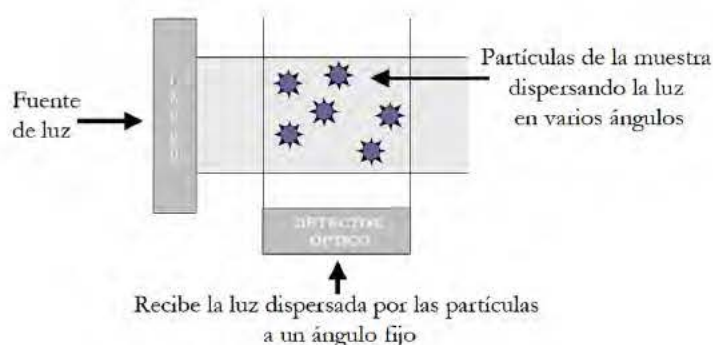


Figura II. 13 Esquema del proceso de medida del equipo *DLS*.

Al incidir la fuente de luz láser de He de 900nm, [Nano 2007.] sobre las partículas en suspensión dentro de un medio líquido, estas partículas dispersan la luz en todas direcciones, llegando la radiación dispersada al detector situado a un ángulo de 90°. De este modo, el detector registrará las fluctuaciones de la intensidad de la luz a lo largo del tiempo, causadas por el movimiento aleatorio de las partículas (Browniano), permitiendo estimar el diámetro hidrodinámico de las partículas en disolución. Este análisis se lleva a cabo a partir del estudio del coeficiente de difusión translacional de partícula (D) que está inversamente relacionado con su tamaño mediante la ecuación de Stokes-Einstein Ecuación II. 1.

$$D = \frac{K_b T}{6\pi\eta d}$$

Ecuación II.1: Ecuación de Stokes-Einstein.

Donde D es el coeficiente de difusión translacional ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); K_b es la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ N m K}^{-1}$), T la temperatura absoluta (K), y η la viscosidad del líquido (N s m^{-2}) en el que se mueve la partícula y d es el diámetro hidrodinámico (m).

A partir de dicha relación se pueden obtener perfiles de distribución del tamaño de partícula como se muestra en la siguiente Figura II.14. Si las partículas que se están midiendo poseen pequeño tamaño la función de correlación decae rápidamente (evidencia del movimiento rápido de las

partículas). En cambio, si las partículas son grandes la función de correlación decae muy lentamente [Nano 2007.]

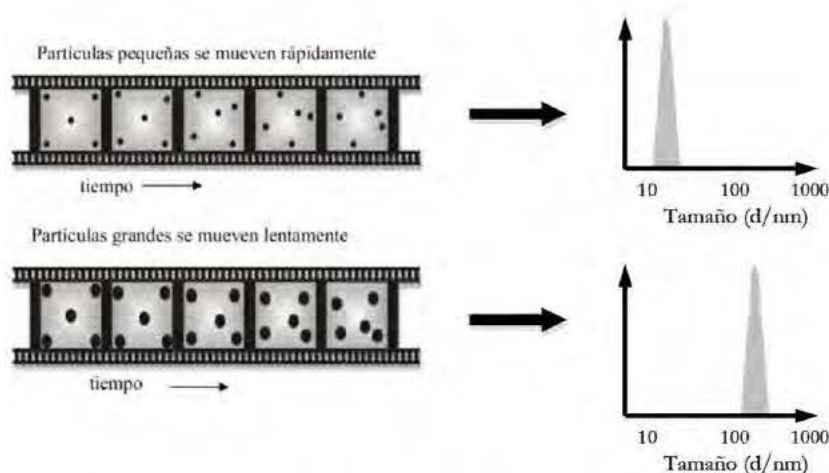


Figura II.14 Perfiles de distribución del tamaño de partícula.

Experimentalmente, los ensayos de DLS en este trabajo, se realizaron en dispersiones de nanopartículas en una concentración suficientemente diluida, y previamente dispersadas mediante ultrasonidos de alta potencia y agitación mecánica vigorosa, tal y como se estudia con más detalle en el Capítulo III, de esta memoria. La temperatura de ensayo fue de 25°C, realizando 3 barridos por muestra a ensayar.

II.4.4.4 ESTUDIO CARGA SUPERFICIAL DE PARTÍCULAS (POTENCIAL Z).

La medición de la carga superficial de las partículas se realizó a partir de medidas de movilidad electroforética. Esta movilidad electroforética representa la velocidad con la que migran las partículas al aplicar una diferencia de potencial a los electrodos de la célula Figura II.15a, que contiene la suspensión de nanopartículas en un medio fluido. El equipo utilizado fue Malvern Instrument Zeta-Sizer NanoZS90.

Este equipo a partir de la técnica de velocimetría (láser Doppler) permite medir las fluctuaciones del haz dispersado que provocan las partículas en un ángulo de 17 °. Al combinar este haz, con un haz de referencia, como resultado se llega a obtener que la intensidad de las fluctuaciones que es directamente proporcional a la velocidad de las partículas (movilidad electroforética) Figura II.15b.

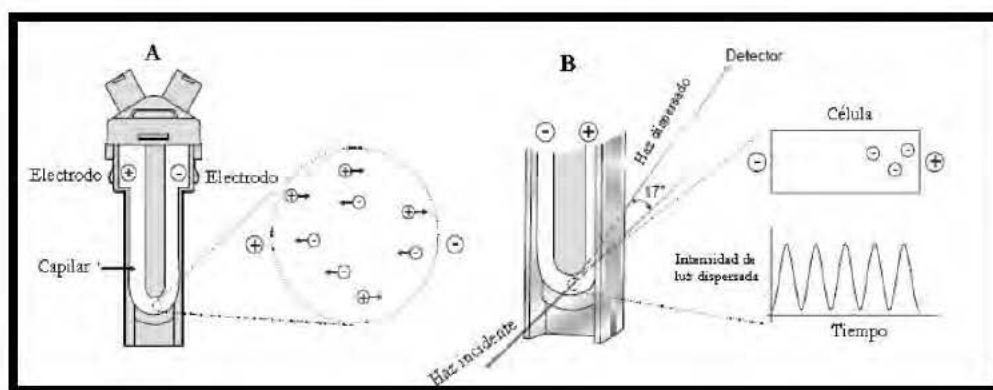


Figura II.15 a) Celda de electroforesis especial para la medición de potencial ζ , B) Medición de la movilidad electroforética mediante velocimetría de láser Doppler. [Nano 2007.]

A partir de la obtención de la movilidad electroforética se puede calcular el potencial ξ aplicando la ecuación de Henry (Ecuación II.2):

$$U_e = \frac{2\varepsilon f \xi (ka)}{3 \eta}$$

Ecuación II.2: Ecuación de Henry.

donde U_e es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica del medio, ξ es el potencial zeta, η es la viscosidad y $f(ka)$ es la función de Henry cuyo valor puede ser igual a 1,5 en el caso de partículas alrededor de 200 nm dispersadas en medios con fuerza iónica mayor de 10^{-3} M (aproximación de Smoluchowski) o de 1 en el caso de partículas más pequeñas (aproximación de Hückel)[Hunter 1987].

Experimentalmente, para medir el potencial ξ es necesario que las partículas sean estables y que haya una fuerza iónica constante, los cambios de pH se realizaron con ácido fórmico y NaOH.

II.4.4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

En este estudio, la difracción de rayos X se empleó para el estudio de las estructuras cristalinas de las nanopartículas de alúmina y los diferentes ácidos carboxílicos utilizados en el presente trabajo, a excepción del ácido oleico, por encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente.

El equipo utilizado fue un difractómetro automático X'Pert , utilizando una radiación Cu K α (longitud de onda =1.541 Å), con un paso de 0,02° y de 8 segundos por paso. En general, cada especie cristalina contiene un conjunto de planos reticulares característicos que permiten su identificación. De este modo, con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, se pudo identificar las fases cristalinas de cada material por comparación de la posición e intensidad en las líneas de difracción. Las condiciones de trabajo fueron de 40KV y 40mA con un rango de muestreo 2 θ desde 5 a 90°, dependiendo de la muestra a ensayar.

II.4.5 TÉCNICAS DE ANÁLISIS MORFOLÓGICO.

II.4.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM y FESEM).

Esta técnica de análisis morfológico, FE-SEM, es de las más versátiles para el estudio de superficies de distintos materiales gracias a la combinación de una elevada resolución y una profundidad de campo.

En este trabajo se empleó fundamentalmente para el estudio de la morfología final de las muestras de polisulfona y de los diferentes nanocomposites. Se examinaron las superficies previamente sometidas a desgaste durante el estudio tribológico pin-on-disk MT/10/SCM MICROTTEST, El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 a un potencial entre 15-20KV y un detector de electrones secundario (SE). Dado que los materiales estudiados no eran conductores, fue necesario recubrir todas las muestras con una fina película conductora de Au/Pd de unas 100 nm empleando la técnica de "sputtering". Las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido FE-SEM, de las probetas micro-inyectadas y fracturadas criogénicamente de los diferentes nanocomposites, mostraron la microestructura y la homogénea dispersión de las nanopartículas de alúmina en la matriz polimérica de polisulfona.

El equipo utilizado fue un microscopio ambiental ,FE-SEM FEI Nova NANOSEM 230 (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC) en condiciones de bajo vacío y a un potencial comprendido entre los 8-10KV . Asimismo se empleó un detector de electrones retrodispersados de alto contraste, por lo que no fue necesario recubrir las muestras no conductoras.

II.4.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

El estudio de la distribución de tamaño y relación de aspecto de las nanopartículas comerciales de alúmina se realizó por microscopia electrónica de transmisión (TEM). La muestras se analizaron mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), usando un microscopio analítico Philips CM200 FEG 8 (Departamento de Física, Universidad Carlos III de Madrid) operando a 200KV y equipado con un filtro de imagen Gatan (GIF).

II.4.6 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS MATERIALES.

II.4.6.1 ENSAYO DE MICRODUREZA VICKERS (HV).

Las propiedades de microdureza de los diferentes nanocomposites fueron evaluadas mediante esta técnica de microindentación. Para ello se aplicó sobre la superficie lisa de cada muestra una carga predeterminada compresiva, siempre no superior a 2N, bajo la acción de un indentador piramidal de diamante con base cuadrada y un ángulo diedro de 136° entre sus caras.

El equipo utilizado para este proyecto fue un durómetro Vickers Zwick/ Roell ZHU 2.5, este equipo permite aplicar bajas cargas compresivas a la muestra, a partir de 2N. Experimentalmente, todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) y con una humedad relativa entorno al ($\sim 40\%$). La velocidad de carga del indentador durante todo el ensayo fue de 1 mm/min y de descarga de 10 mm/min, siendo la fuerza máxima aplicada en todos los casos de 2N y el tiempo de retención de la carga de 15s. El valor medio de microdureza Vickers se obtuvo de la medida de no menos de 10 indentaciones por muestra a ensayar.

De este modo, la microdureza Vickers (HV) pudo ser calculada en base al cociente de la carga, P (N), y el área superficial de la huella permanente, A (mm^2) dejada por el penetrador una vez retirada la carga. En la siguiente Figura II.16 se muestra a modo de ejemplo una curva característica de microdureza realizada a la matriz de polisulfona.

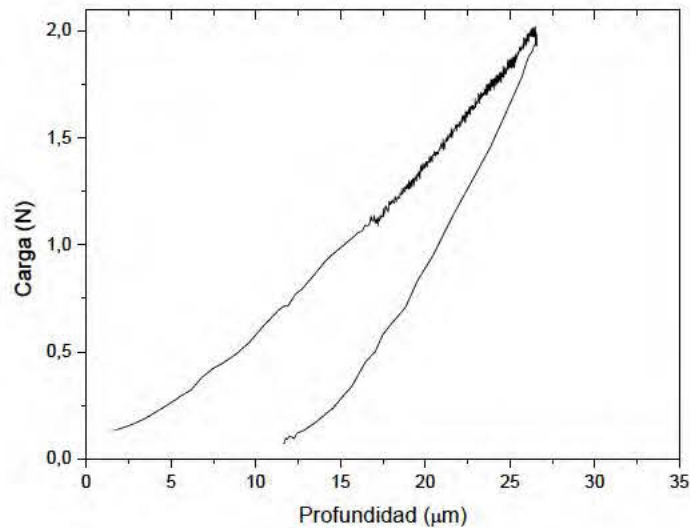


Figura II. 16 Curva típica de microdureza de la matriz de polisulfona.

El área se determinó a partir de la medición por microscopia óptica de las diagonales de la huella, calculando la microdureza vickers(HV) mediante la siguiente Ecuación II.3.

$$HV = 2 \cdot \text{sen}(68^\circ) \cdot \frac{P}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} (\text{kg/mm}^2) = 0.1891 \cdot \frac{P}{d^2} \text{ N/mm}^2$$

Ecuación II.3. Microdureza Vickers (HV).

Debido a la buena transparencia que presentan los diferentes nanocomposites y debido al pequeño área que ocupan las huellas de microdureza producidas por el indentador, fue necesario para la medida de las diagonales de la huella utilizar un microscopio óptico acoplado junto al equipo de medida que se observa en la siguiente Figura II.17.

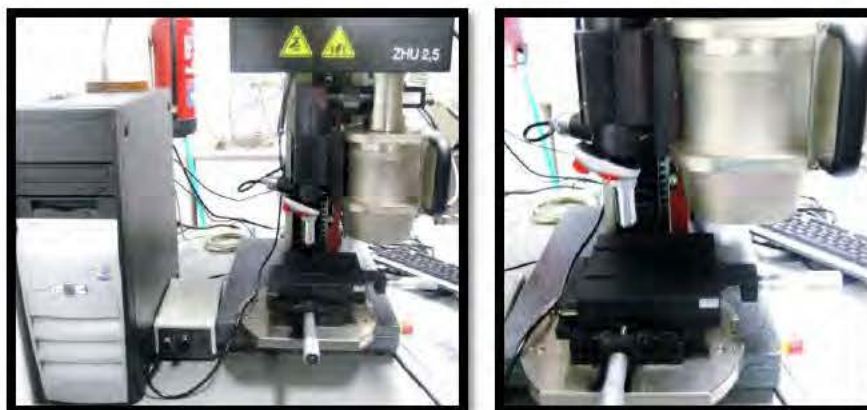


Figura II. 17 Cálculo Microdureza Vickers (HV), a partir del microdurómetro Zwick/ Roell ZHU 2.5

II.4.6.2 ENSAYO DE DESGASTE (PIN ON DISK).

El equipo *pin-on-disk* proporciona amplia información de la resistencia al desgaste y fricción de todo tipo de materiales. Este sistema tiene una clara similitud a un tocadiscos clásico, consistiendo en un punzón (pin o bola) situado perpendicularmente a un disco plano, que rota portando la muestra del material a ensayar. El equipo utilizado para este trabajo fue un tribómetro *pin-on-disk* MT/10/SCM fabricado por MICROTTEST. Este sistema de medida de ensayos tribológicos permitió estudiar los procesos de fricción y de desgaste llevados a cabo por el deslizamiento de una bola de acero (AINSI 316, radio 3mm), en la superficie de las diferentes muestras de polisulfona (PSF) y polisulfona/ γ -alúmina (PSF- Al_2O_3) con geometría circular desarrollados por micro-extrusión y micro-inyección.

En este equipo se pueden llegar a aplicar cargas normales de contacto entre dos cuerpos desde 2 hasta 20N. De este modo, gracias a tener acoplado un dinamómetro electrónico permite medir la fuerza de fricción y conseguir a través de un sistema de control, la adquisición y el registro de datos automatizado por ordenador. En la siguiente Figura II.18 se observa una vista frontal del equipo:



Figura II. 18. Equipo pin-on-disk MT/10/SCM MICROTTEST.

En nuestro caso concreto, la principal aplicación para el desarrollo de estos nanocomposites polisulfona/ γ -alúmina (PSF- Al_2O_3) fue la fabricación de *brackets* dentales. Este tipo de aplicación, con claridad, impuso que para simular las condiciones reales en las que se verían sometidos estos materiales en el futuro, en un medio bucal, los ensayos tuvieron que realizarse en una disolución de saliva artificial [Porta J 2004]. Por esta razón, como se observa en la siguiente Figura II.19 se fabricó

un útil que mantuviera la disolución de saliva artificial y a la vez inmovilizara la muestra del material a ensayar.



Figura II.19 . Sistema *pin-on-disk* MT/10/SCM MICROTTEST. A) Disco giratorio, B) Portamuestras fabricado por EUROORTODONCIA S.L c) Brazo unido al punzón (pin).

■ **CONDICIONES DE MEDIDA. Magnitud máxima de la carga aplicada.**

Teniendo en cuenta que para que el contacto inicial entre la bola y el material polimérico sea un comportamiento totalmente elástico, se tuvo que tener en cuenta el valor máximo de presión ejercida de la bola de acero sobre el polímero teniendo que ser su valor inferior al punto de fluencia del material polimérico o límite elástico (MPa).

Por esta razón, como se estudiará en detalle en el capítulo VII de esta memoria, se realizó un amplio estudio de análisis y cálculo de la carga máxima de aplicación (N) que puede soportar la matriz de polisulfona (PSF) sin alcanzar el módulo elástico (MPa), durante los ensayos de desgaste *pin-on disc*. Debido a la complejidad de la técnica y para eliminar posibles variables que afectaran a la medida, se tomaron varios parámetros extrínsecos e intrínsecos invariables en todos los ensayos experimentales realizados en el equipo *pin-on-disk MT/10/SCM*., entre los cuales se encuentran:

- ◆ La bola o pin utilizada acero (AINSI 316, radio 3mm).
- ◆ Lubricante: Saliva Artificial [Porta J 2004].
- ◆ Lamina de Polisulfona: Espesor 0.45mm y Diámetro: 7mm.
- ◆ Radio de Curvatura del Ensayo: 1mm.

Para el cálculo de la presión media y tensiones de contacto entre la lámina polimérica y el pin de acero, se realizó un estudio teórico previo a partir de las ecuaciones descritas por “*Hertz's Elastic Theory of Contact*”, la teoría de contacto elástico entre dos materiales (bola-placa), estudiada con mayor profundidad en el capítulo VII, de esta memoria de investigación.

Los resultados obtenidos de la carga máxima aplicada según las condiciones de ensayo en este proyecto, fueron de 5N, donde la tensión máxima alcanzada entre el pin y la lámina de polisulfona fue de 80.7 MPa. En la siguiente Tabla II.6 se muestran un resumen de las condiciones experimentales llevadas a cabo en el ensayo tribológico *pin-on-disk*.

Tabla II.6 Condiciones experimentales llevadas a cabo en el ensayo tribológico pin- on -disk

Condiciones de Ensayo –Equipo Pin on Disk		
D	Distancia Recorrida	50 (m)
v	Velocidad de Ensayo	75 (r.p.m)
r	Radio, curvatura ensayo	1(mm)
R	Radio, Pin	3(mm)
P	Carga Máxima Aplicada	2 y 5 (N)

II.4.6.3 RUGOSÍMETRO.

Generalmente, la caracterización de la superficie de un material es realizada a partir de un análisis perfilométrico con ayuda de un rugosímetro. Este equipo permite medir con rapidez y precisión las características geométricas tanto a nivel macroscópico y/o microscópico de la superficie de un material, para su posterior evaluación.

En este trabajo de investigación, se llevó a cabo el análisis de la microestructura superficial de las probetas de polisulfona (PSF) y los diferentes nanocomposites desarrollados, con el fin de evaluar posibles variaciones en el comportamiento de cada material al desgaste superficial, y la influencia de las nanopartículas modificadas y sin modificar. El equipo utilizado fue un Rugosímetro *portátil HOMMEL T-500*, que dispone de la sensibilidad necesaria para medir rugosidades a nivel de décimas y/o centésimas de micra, ya que su resolución llega hasta los 40nm. En la siguiente Figura II. 20 se muestra una imagen del sistema de medida empleado.



Figura II. 20. Equipo de perfilometria y Rugosimetro portátil HOMMEL T-500.

Este sistema de medida, tal y como se ilustra en las siguiente Figura II. 21, dispone de una fina punta de diamante que entra en contacto con la superficie del material, lo recorre y registra los movimientos verticales o las diferencias de altura que tiene en la superficie.

Finalmente, estas diferencias de altura son convertidas en señales eléctricas que se traducen en un perfil grafico de la superficie del material estudiado. Asimismo, en la Figura II. 21 se muestra a modo de ejemplo, un perfil de la huella de desgaste de un nanocomposite de polisulfona/ γ -alúmina después de realizar un ensayo de desgaste *pin-on-disk*.

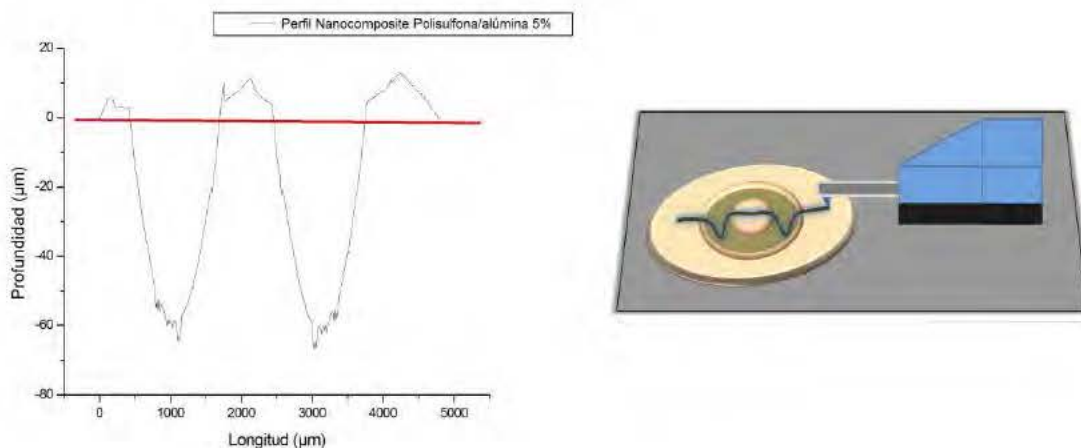


Figura II. 21. Huella de Desgaste nanocomposite PSF- Al_2O_3 , medido por perfilometria.

II.4.6.4 ENSAYOS TRACCIÓN (ESFUERZO-DEFORMACIÓN).

Los ensayos de esfuerzo – deformación son los ensayos mecánicos más utilizados en la determinación del comportamiento mecánico de todo tipo de materiales. Proporciona información sobre varios parámetros mecánicos tales como rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad de cada material.

En el presente estudio, las propiedades mecánicas tanto de la matriz polimérica de polisulfona como de los diferentes nanocomposites desarrollados en este trabajo se caracterizaron bajo la acción de un esfuerzo uniaxial, obteniéndose amplia información de los parámetros mecánicos tanto del Módulo de Young (MPa) y la Resistencia a la Tracción (MPa). La máquina de ensayos universal utilizada fue una Shimadzu Autograph – 1KN equipada con una célula de carga de 1 KN. Como se muestra en la siguiente Figura II.22 el equipo está acoplado a un videoextensómetro, una cámara de video conectada a un programa de reconocimiento visual por ordenador que permitió medir la deformación real del material llevado a estudio. En las siguientes Figura II.22 se muestra una fotografía del equipo y el útil fabricado por la empresa Euroortodoncia S.L a modo de mordazas que mantuviera inmovilizada la muestra del material a ensayar.



Figura II. 22 Máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph – 1KN y el útil fabricado por la empresa Euroortodoncia.Sl

El estudio estadístico de los resultados se realizó mediante 5 probetas de cada composición. La velocidad de ensayo uniaxial fue de 1 mm/min basándonos en la norma UNE-EN ISO 527-2. Esta norma considera la velocidad de 1 mm/min la más adecuada para medir correctamente el módulo de elasticidad en polímeros con las dimensiones de probetas de forma halterio de dimensiones tan pequeñas como en este trabajo de (16x3x1 mm) con desviaciones dimensionales de ($\pm 0,01\text{mm}$).

Previamente a la realización de los ensayos a tracción las probetas se sometieron a un tratamiento térmico, para liberar posibles tensiones residuales del proceso de micro-inyección, a una temperatura de 150 °C durante una hora y posteriormente se mantuvieron a temperatura ambiente en una cámara climática durante una semana en humedad relativa del 50 %.

FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE TRACCIÓN EN MATERIALES POLIMÉRICOS.

En general, los proceso de esfuerzo uniaxial en polímeros y concretamente para la matriz de polisulfona, dan lugar a curvas de esfuerzo- deformación como la que se muestra en la Figura II. 23, a partir de la cual se pueden obtener parámetros mecánicos como el modulo elástico o de Young (E), esfuerzo y deformación de fluencia (σ_f , ϵ_f) esfuerzo y deformación de rotura (σ_R , ϵ_R).

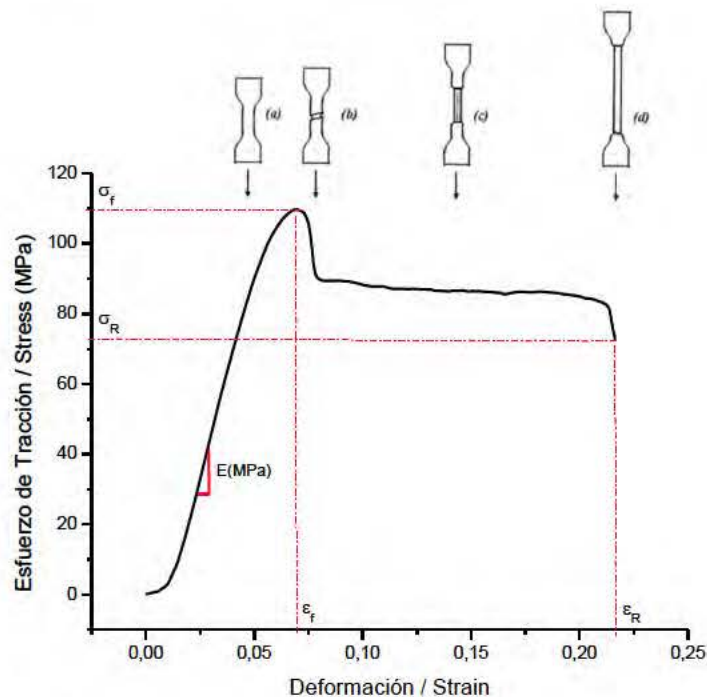


Figura II. 23 Curvas de esfuerzo (MPa)- deformación de la matriz de PSF

A bajas deformaciones, en el rango elástico, el esfuerzo aumenta linealmente con la deformación. Al superar el rango lineal y a medida que aumenta la deformación, la pendiente de la curva tiende a disminuir hasta alcanzar un máximo que se corresponde con el punto de fluencia. En general, este punto de fluencia se asocia con la región de transición elástico-plástica del material polimérico.

Una vez sobrepasado este punto de fluencia, el área transversal de la probeta disminuye rápidamente reduciéndose notablemente su sección transversal. A partir de aquí, el valor de esfuerzo se mantiene prácticamente constante, produciéndose el denominado estiramiento en frío. Finalmente, cuando el estiramiento de la probeta alcanza su límite máximo, se produce el punto de rotura del material.

II.4.6.5 SMALL PUNCH TEST.

El ensayo miniatura de punzonado o *Small Punch Test* (SPT) comenzó a ser desarrollado en la década de los 80 y en los últimos años ha sido ampliamente utilizado [Kurtz 1997; Giddings 2001; Dunne 2006; Jaekel 2011] con el objetivo principal de obtener información de las propiedades mecánicas del material polimérico cuando no se disponía de material suficiente para la realización de ensayos convencionales. En el presente trabajo, el ensayo Small Punch Test (SPT) se realizó para todos los nanocomposites según la Norma ASTM-F2183, con el objetivo principal de obtener datos de la resistencia del material a la rotura (expresada en mJ). El ensayo consiste básicamente en un punzonado sobre una probeta cuadrada o circular de reducidas dimensiones, mediante un punzón de gran rigidez, estando la periferia de la probeta empotrada por dos matrices metálicas.

En la siguiente Figura II.24, se muestra la imagen del útil desarrollado por la empresa Euroortondia.SL para realizar los ensayos (SPT) en este proyecto.



Figura II. 24, Útil *Small Punch Test* (SPT)

Experimentalmente, los ensayos realizados en el equipo *Small Punch Test* o ensayo de punzonamiento fue realizado con probetas circulares de polisulfona y nanocomposites procesadas mediante moldeo por microinyección de dimensiones normalizadas de 7x 0,45 mm como rige la norma ASTM-F2183. Cabe destacar que las medidas de SPT según la norma ASTM-F2183, fueron realizados con útil metálico de dimensiones definidas, en una máquina de ensayos universal realizando los ensayos a compresión con el equipo Shimadzu Autograph – 1KN, a una velocidad de compresión constante de 0,5 mm/min. Asimismo, el estudio estadístico de los resultados, fue realizado a partir de 10 ensayos para cada nanocomposite llevado a estudio.

Al igual que para los ensayos de tracción, antes de comenzar con las medidas experimentales de SPT se realizó un tratamiento térmico a las probetas de cada material a una temperatura de 150 °C durante una hora, posteriormente se mantuvieron en una cámara climática durante una semana a temperatura ambiente y una humedad del 50 %, para eliminar las posibles tensiones residuales que pudieran quedar retenidas en el material durante el proceso por micro-inyección.

■ FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE *SMALL PUNCH TEST* EN POLÍMEROS.

Una curva de carga (N) frente desplazamiento (mm) típica para el caso de materiales plásticos flexibles se puede observar en la Figura II.25, correspondiente a un ensayo de una probeta circular de polisulfona de dimensiones 7x0.45 mm.

En general, en dicha curva se pueden diferenciar hasta seis zonas, aunque la finalización de una y el comienzo de la siguiente es difícil determinar exactamente. Cada una de las zonas está influenciada por el comportamiento elastoplástico del material, y se explican en detalle a continuación.

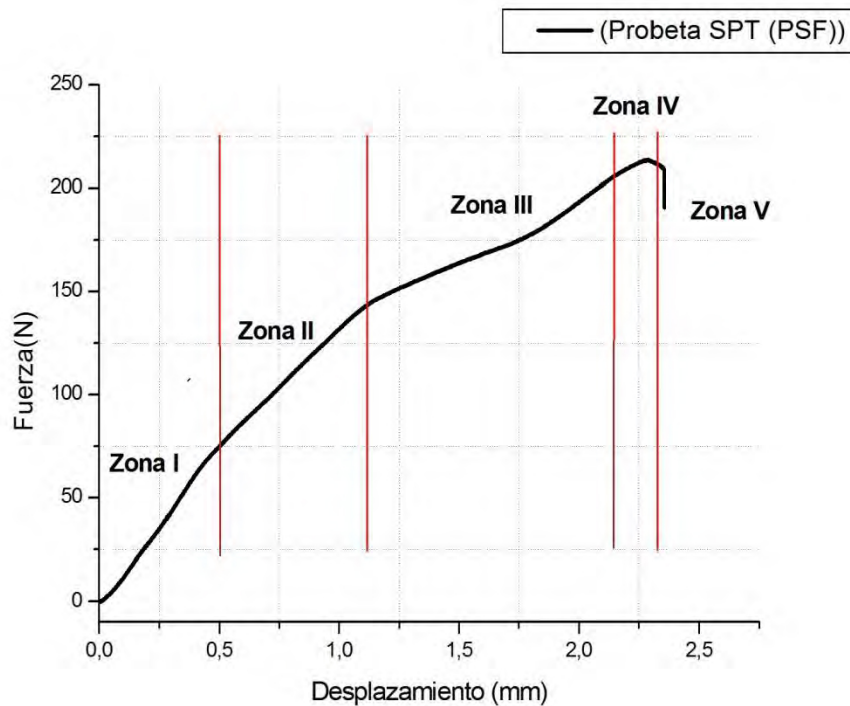


Figura II. 25 Curva de carga (N) vs desplazamiento (mm) para el caso de matriz de polisulfona (PSF).

Zona I. Es la zona en la que el material tiene un comportamiento puramente elástico. Los únicos parámetros del material que tienen influencia en esta zona son los que definen el comportamiento elástico del mismo. Sin embargo, se observa generalmente una ligera influencia debida a la indentación inicial del punzón sobre la probeta.

Zona II. Es la zona de transición elastoplástica. El material comienza a plastificar en algunas zonas de la probeta, fundamentalmente la que se encuentra en contacto con la periferia del punzón, empezando así a tener importancia los parámetros que definen el comportamiento plástico del material. En esta zona también puede comenzar a tener cierta influencia el coeficiente de rozamiento entre la bola y el material ensayado.

Zona III. Es la zona en la que el material alcanza un comportamiento plástico en todos los puntos de la probeta que no están restringidos por las matrices. Podríamos decir que la plastificación va avanzando hasta alcanzar prácticamente toda la probeta. Se alcanzan elevadas deformaciones plásticas en determinadas zonas de la probeta y comienzan a evidenciarse los mecanismos de fractura dúctil. El primero de estos mecanismos que se hace presente es la nucleación de huecos en los puntos de mayor deformación plástica, por lo que los parámetros que definen el daño en la

probeta empiezan a tener importancia. El daño acumulado en la probeta comienza a crecer conforme va aumentando el desplazamiento del punzón.

Zona IV. Es la zona en la que se alcanza el valor de carga máxima, en esta zona se produce una reducción importante del espesor de la probeta. Desde el punto de vista de los micromecanismos dúctiles de fallo se podría decir que comienza la coalescencia de huecos debido a que el daño acumulado alcanza, en algunos puntos de la probeta, el valor crítico. Dicho daño local sigue aumentando hasta que se llega a la carga máxima del punzón, momento en el que en esas zonas comienza la rotura de la probeta, al alcanzar el daño acumulado el valor crítico resistido por el material.

Zona V. Es la zona de ablandamiento, una vez que en algunos puntos de la probeta se ha alcanzado la condición de rotura. La rotura de la probeta avanza y la capacidad resistente de la misma disminuye rápidamente. En general, la fisura que se produce en la probeta comienza a crecer de forma circular entorno al centro de la probeta.

En consecuencia, cada una de las partes en las que se puede dividir la curva carga desplazamiento parece estar relacionada con una serie de parámetros característicos del material. La primera zona con los parámetros elásticos. La segunda y tercera zona con las propiedades elastoplásticas y desarrollo del daño local, y la cuarta y quinta con el desarrollo del daño a mayor escala y los parámetros asociados a la rotura del material.

II.4.7 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE NANOCOMPOSITES.

II.4.7.1 REÓMETRO CAPILAR.

Para el estudio de la viscosidad en fundido de la matriz polimérica de polisulfona y sus posibles variaciones al incluir nanopartículas de alúmina ,1 al 5% en peso, sin modificar, se llevó a cabo un estudio de reometría capilar. El equipo utilizado fue un reómetro capilar Rosand RH7, como muestra la Figura II. 26. Este trabajo fue realizado en el centro de investigación Polymer Processing Reseach Centre (PPRC), de la Universidad Queen´s University of Belfast, en Irlanda del Norte.



Figura II. 26. Reómetro capilar Rosand RH7.

■ FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE REOLOGÍA CAPILAR.

Los materiales poliméricos termoplásticos son fluidos no-Newtonianos con un comportamiento claramente pseudoplástico, debido a que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Existen varias técnicas para determinar la viscosidad de este tipo de materiales, pero estas varían en función del rango de velocidades de cizalla que se desea estudiar.

Generalmente, el reómetro capilar es uno de los equipos más utilizados hoy en día en la caracterización de las propiedades reológicas en polímeros, ya que llega a simular las altas velocidades de cizalla empleadas en los procesos de inyección de transformación de plásticos. Siendo estas velocidades de cizalla de entre 100 y 10.000 s^{-1} . En el caso concreto, del reómetro capilar Rosand RH7, tal y como se observa en la Figura II. 27 al estar equipado por dos cilindros termostatizados, en los que se integran dos capilares y dos boquillas de dimensiones conocidas ($L/D=16$) y ($L/D \approx 0$), permite determinar los valores reales de viscosidad, aplicando la corrección de Bagley [Bagley 1957]. Esta corrección evita errores de medida debidos a la sobrepresión del material fundido al pasar por una boquilla de cierta longitud.

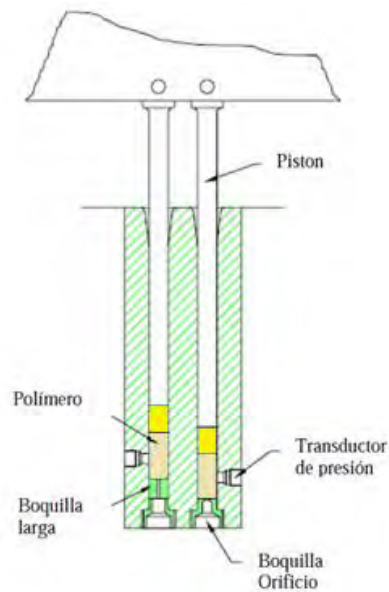


Figura II. 27. Esquema de reómetro capilar formado por dos capilares.

Como se ilustra en el esquema anterior de la Figura II.27 para determinar la viscosidad del material fluido, el polímero en forma de pellets, se incorpora dentro de los dos cilindros termoestabilizados, que a la temperatura de ensayo seleccionada, se va calentando y fundiendo durante un tiempo controlado de pocos minutos. Una vez fundido el material, al accionar la célula de carga del equipo y de forma controlada bajan los dos pistones que se introducen dentro de cada cilindro. Una vez allí, avanzan y empujan el material fundido a una velocidad progresiva, obligando a la muestra a salir por un capilar y una boquilla de dimensiones conocidas. Asimismo, gracias a los transductores de presión colocados justo antes de la entrada del material en las boquillas, permiten medir la caída de presión que se produce cuando el polímero fluye a través de los capilares, permitiendo el cálculo de la viscosidad en fundido del material.

■ MODELOS MATEMÁTICOS DE APLICACIÓN Y CORRECCIÓN EN UN REÓMETRO CAPILAR.

En este punto, también se debe de hacer referencia a la corrección de Bagley [Bagley 1957] y Weissenberg-Rabinowitsch [Rabinowitsch 1929] que automáticamente realiza el software que incluye este equipo.

–**Corrección Bagley.** Esta corrección se realiza debido al posible error de medida que puede surgir al forzar al polímero fundido en la entrada de una boquilla de cierta longitud. A medida que el polímero va fluyendo desde el cilindro al interior de la boquilla y desde su salida al exterior, existe

una pequeña variación en la caída de presión del material, debido al fenómeno de hinchamiento por parte del polímero para volver a su estado de máxima entropía (mínima energía libre). Este fenómeno, puede causar variaciones en el cálculo de medida de la viscosidad real del material. Por esta razón, gracias a la conocida corrección de Bagley que calcula el esfuerzo de cizalla real a partir de un reómetro y dos boquillas de dimensiones conocidas (una de longitud 0 y otra de longitud definida), según la siguiente relación matemática ecuación II. 4:

$$\tau_{real} = \frac{(\Delta P_l - \Delta P_0) R}{2L}$$

Ecuación II.4. Corrección de Bagley

Donde:

ΔP_l = caída de presión en una boquilla larga. .

ΔP_0 = caída de presión en una boquilla corta. (longitud aproximadamente 0)

Permite restar la caída de presión que se produce a través de una boquilla-orificio con el mismo diámetro pero de longitud cero, respecto a la que se produce como consecuencia del flujo convergente en una boquilla de cierta longitud, así se consigue calcular el esfuerzo de cizalla real del material fundido. Para el caso concreto del reómetro capilar Rosand RH7, gracias a su diseño con dos capilares, permitió registrar los valores reales de esfuerzo de cizalla, en un único ensayo de medida.

-Corrección Weissenberg-Rabinowitsch. Para la determinación de la viscosidad también es necesario aplicar esta corrección a la velocidad de cizalla, ya que un polímero en estado fundido no se comporta como un fluido Newtoniano, sino de manera pseudoplástica. La expresión para el cálculo de la velocidad de cizalla real se muestra en la siguiente ecuación II. 5:

$$\gamma_{real} = \left(3 + \frac{1}{n}\right) * \frac{\gamma_{app}}{4}$$

Ecuación II.5. Corrección Weissenberg-Rabinowitsch

Siendo:

- γ_{real} : velocidad de cizalla real. (s^{-1})

- n : Pendiente de la relación entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante.

Una vez se dispone de la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante sean corregidos se puede calcular la viscosidad (η_{real}) utilizando la siguiente ecuación II.6:

$$\eta_{real} = \frac{\tau_{real}}{\gamma_{real}}$$

Ecuación II.6. Viscosidad Real del material.

II.4.7.2 REOMETRÍA ROTACIONAL.

En este estudio se ha utilizado un reómetro rotacional de la marca (TA Instruments Parallel Plate Rheometer). Los ensayos de medida de la viscosidad tanto para el polímero (PSF) y nanocomposites, fueron realizados a una temperatura de 290°C con dos platos paralelos de diámetro 25 mm y con un espacio entre platos de 1mm. Las muestras fueron caracterizadas en el rango de frecuencias angulares entre 0,1 y 100 rad/s, con una amplitud de deformación del 5%. En la Figura II. 28 se muestra una imagen del equipo utilizado en Polymer Processing Research Centre (PPRC) , de la Universidad Queen's University of Belfast.

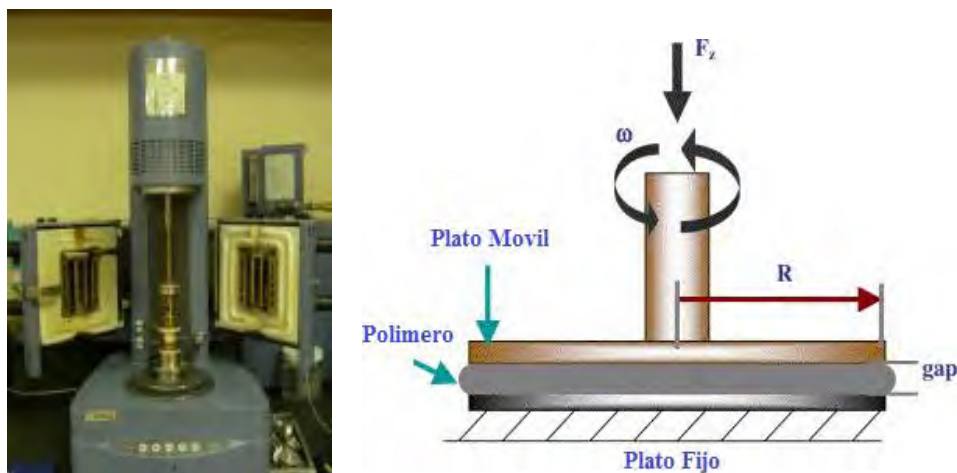


Figura II. 28. Reómetro rotacional plato-plato.

Este reómetro rotacional es ampliamente utilizado para estudiar la reología de polímeros a bajas velocidades de cizalla. Como se observa en la imagen anterior Figura II. 28. Una probeta de polímero

de forma circular es comprendida entre dos platos paralelos. Uno de los platos es giratorio, mientras que el otro se mantiene en estado estacionario, induciendo una fricción al material fundido. Así se mide el torque ejercido en el plato superior y de este valor se ofrecen una lectura directa de la viscosidad en (Pa.s) y valores del módulo de almacenamiento en cizalla G' (Pa) para la caracterización del material.

II.4.8 OTRAS TÉCNICAS.

II.4.8.1 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).

Las nanopartículas γ -alúmina comerciales fueron caracterizados por adsorción y desorción física de N_2 en un equipo sorptómetro Micromeritics' New Gemini VII 2390 Series Surface Area Analyzers. Esta técnica de caracterización permitió determinar el área superficial específica (expresada en m^2/g), a partir de la isoterma de adsorción, siendo previamente todas las muestras calentadas a 200 °C durante más de 2 horas para eliminar posible agua adsorbida en la muestra.

CAPÍTULO 3

Caracterización

III. 1 MATRIZ POLIMÉRICA DE POLISULFONA.

III.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN EL RANGO MEDIANO (FTIR).

La caracterización de la matriz de polisulfona, Bisfenol-A, (PSF), por espectroscopia infrarroja permitió analizar su composición, indicando la presencia o no de impurezas y su naturaleza química. En la Figura III.1 se muestra el espectro (m-FTIR) obtenido para la matriz de PSF comercial. Debido al gran número de bandas que aparecen en el infrarrojo medio, en la Tabla III.1 se muestra un resumen de las principales frecuencias de vibración asignadas a cada grupo funcional que compone la estructura química del polímero PSF, ya obtenidos en la literatura [Norman N.Li 2008; Zhou 2009].

◆ Región Alta energía (4000– 2000cm⁻¹)

En la región de alta energía (m-FTIR), las frecuencias de vibración entre 3000 y 2800cm⁻¹ corresponden con los diferentes enlaces C-H, en los grupos hidrocarbonados de la molécula. En ellos, se puede distinguir las bandas de tensión procedentes de los anillos aromáticos entorno a (~3038 cm⁻¹), y posteriormente, a frecuencias ligeramente inferiores (2969–2870 cm⁻¹) se reconocen las bandas de tensión simétrica y asimétrica de todos los grupos funcionales alifáticos, respectivamente.

◆ Región de baja energía (2000– 500 cm⁻¹)

En la región de 2000–1600cm⁻¹, como muestra el espectro Figura III.1, aparecen las frecuencias de vibración de los enlace C-C aromáticos. Las bandas a 1586 y 1488 cm⁻¹ son características de las tensiones de vibración de los anillos aromáticos de la cadena principal de la matriz de PSF.

Los grupos C(CH₃)₂, ya situados a frecuencias de vibración inferiores, se identifican por dos bandas poco intensas en la región de 1385 y 1365 cm⁻¹. Siendo el grupo SO₂ claramente identificado en la región de 1323–1295 cm⁻¹ con la tensiones asimétrica y la banda a 1151 cm⁻¹ de la tensión simétrica del mismo grupo sulfona.

Los enlaces C-O-C del grupo éter de la cadena principal de PSF, se presenta con un conjunto de bandas a 1295 y 1242 cm⁻¹ y la deformación dentro y fuera del plano de los enlaces C-H ,

aromáticos de la cadena principal fue posible identificarla a 1110 y 880 cm^{-1} . Por último, aparece la banda característica de la deformación del grupo SO_2 cercana a 550 cm^{-1} .

De esta manera, se confirmó que no existen otras señales no asignables a la matriz polimérica, que pudieran indicar la presencia de impurezas o algunos aditivos empleados en la fabricación de estos materiales poliméricos para mejorar su procesabilidad o alguna de sus propiedades.

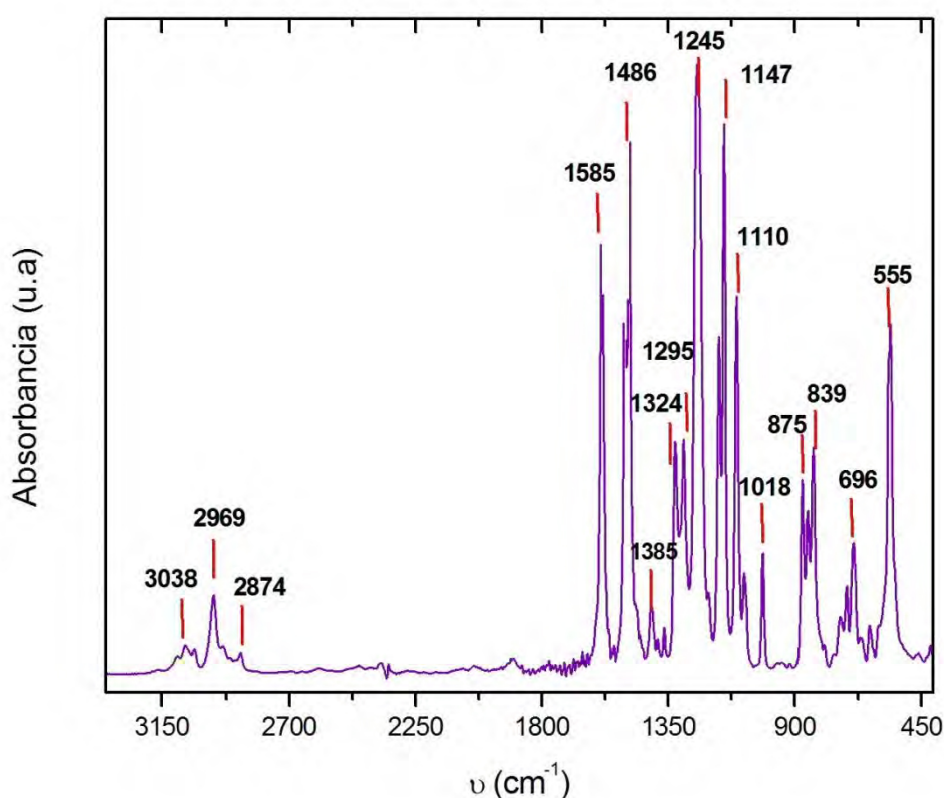


Figura III.1. Espectro de FTIR de Bisfenol-A polisulfona (PSF) en el rango medio.

Tabla III.1. Asignación de las principales bandas del espectro de FTIR medio de PSF.

PSU	
3038	Tensiones C-H (aromáticos)
2969	Tensiones simétrica C-H (alifático)
2874	Tensiones asimétrica C-H (alifático)
1585	Tensiones C-C (aromáticos)
1486	
1324	Deformaciones CH ₃
1295	Tensiones C-O asimétrica
1245	Tensiones C-O asimétrica
1147	C(CH ₃) ₂ rocking
1110	Tensiones C-O simétrica
1018	Deformación Ar-H en el plano
875	Deformación Ar-H fuera del plano
839	
696	
555	Deformación SO ₂

III.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA MATRIZ POLISULFONA.

III.1.2.1 TRANSICIONES TÉRMICAS: CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

En la siguiente Figura III.2, se presenta un termograma típico obtenido para la matriz polimérica de Bisfenol-A polisulfona (PSF). La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), según las condiciones de medida que se describen en el Capítulo II, de esta memoria. El valor obtenido de la transición vítrea de esta matriz polimérica fue de ($T_g = 189.6^\circ\text{C}$), con un incremento de la capacidad calorífica en esta transición $\Delta C_p = 0.286 \text{ J/g}^\circ\text{C}$.

Este valor coincide con el publicado para matrices de PSF con un peso molecular similar ($M_n = 13600$, $M_w = 53800$) al empleado en este trabajo [Hoffmann 2007]. En general en base a estudios bibliográficos [Aitken 1992; Aitken 1992], la matriz de polisulfona presenta temperaturas de transición vítrea muy elevadas, debido fundamentalmente a su cadena principal que posee grupos sulfona que proporcionan gran rigidez a la cadena.

III.1.2.2 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

La estabilidad térmica de este polímero PSF se muestra en el termograma de la Figura III.2. Es notable, que inherentemente a la estructura química de este polímero, el comienzo de su degradación térmica se produce a temperaturas muy elevadas en torno a 450°C .

En general, se puede observar como la degradación térmica de la matriz es bastante compleja, bajo condiciones oxidantes, transcurriendo fundamentalmente en dos etapas, entre 450 y 650°C . La degradación en estas condiciones oxidantes, ha sido estudiada con anterioridad por [Li 1999; Perng 2001; Lisa 2003; Petreus 2011]. Estos autores a partir del estudio de la degradación de este polímero por las técnicas conjuntas (TGA- Espectrometría de Masas), permitió determinar que este polímero en su primera etapa de degradación (450°C), corresponde a la descomposición térmica del grupo sulfona, isopropileno y grupo éter, así como de la pérdida completa de los hidrógenos en los anillos aromáticos de la cadena principal.

A temperaturas más elevadas, en torno a 600°C , en una segunda etapa de degradación, algunos autores [Perng 2000; Perng 2001] han asignado esta pérdida de masa a la formación de nuevos compuestos aromáticos, producto de la ciclación intramolecular o por la recombinación de residuos

sólidos ya carbonizados, siendo los responsables de esta etapa de degradación, también observada en el siguiente termograma por TGA de la siguiente Figura III.2.

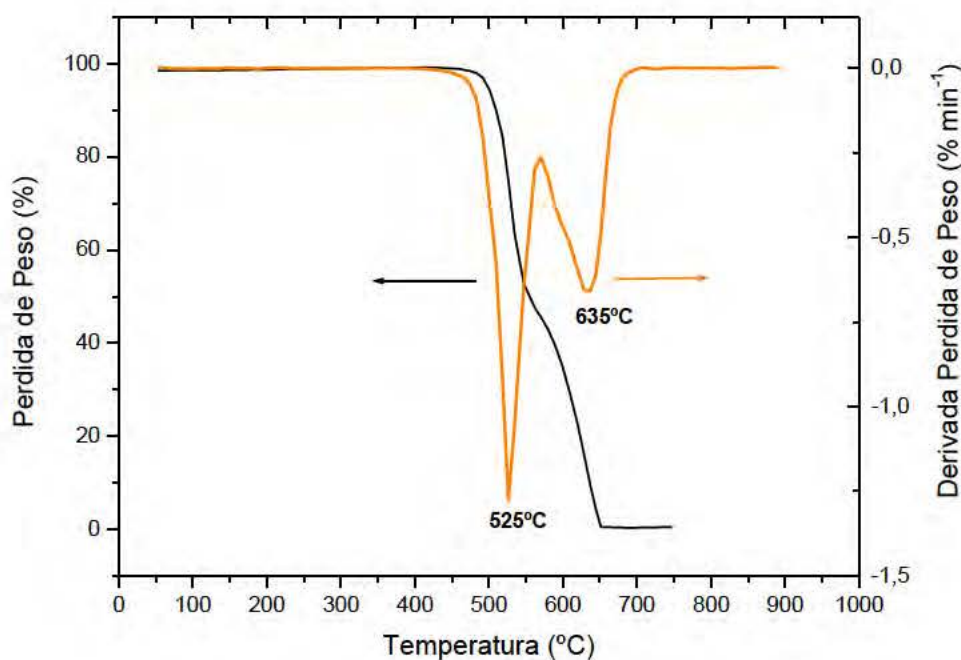


Figura III.2. Termograma (TGA) Bisfenol-A polisulfona (PSF) .

III.1.2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS: TRANSPARENCIA.

El estudio de las propiedades ópticas del material polimérico de polisulfona, fue estudiada mediante espectroscopia UV-VIS. Las condiciones de medida fueron expuestas con anterioridad en el Capítulo II, de esta memoria. En la Figura III.3, se muestra las medidas de transmitancia (%) en función de la longitud de onda en el intervalo de 800-300 nm . Asimismo se muestra a modo de ejemplo, una probeta en forma de halterio de la matriz polimérica de PSF, que evidencia la transparencia de este material.

Como podemos observar, la matriz de polisulfona es un polímero ópticamente transparente en el rango del visible desde 800-400nm. A 800 nm, la matriz de polisulfona adquiere una transmitancia del 74%, que disminuye ligeramente hasta los 400 nm. En general, se observa una banda de

absorción a 400 nm asociada a este polímero [Rivaton 1999], siendo a partir de aquí, cuando existe una caída en los valores de Transmitancia(%) hasta los 300 nm. Este hecho ya analizado en la literatura, [Allen 1977], puede ser debido a que los grupos funcionales de la estructura química de la matriz de polisulfona, comienzan a absorber en la región cercana al ultravioleta, gracias a grupos cromóforos en su cadena principal como será estudiado con más detalle en el Capítulo V, de este trabajo.

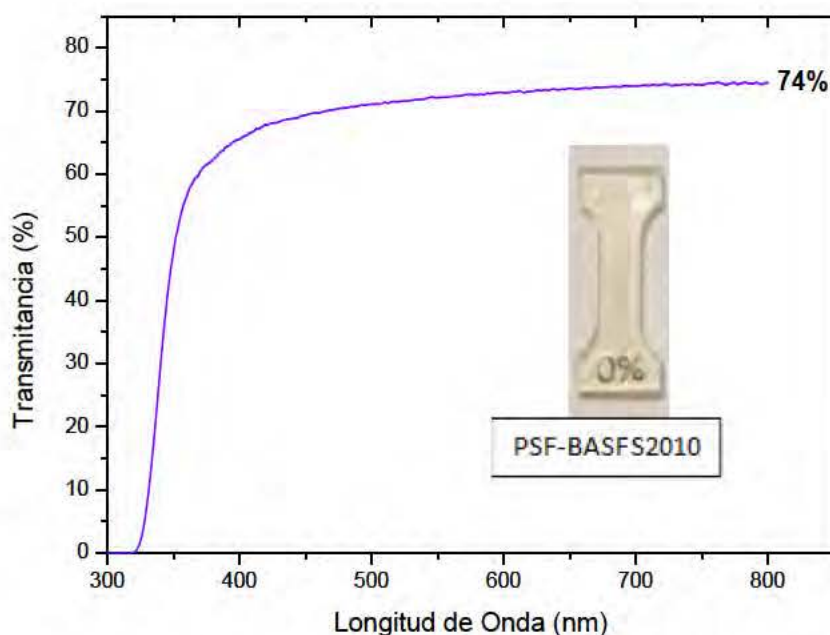


Figura III.3 Espectro de Transmitancia (%) vs longitud de onda (nm) Bisfenol-A polisulfona (PSF) .

III.1.2.4. PROPIEDADES MACROMOLECULARES EN ESTADO SÓLIDO

En base a estudios de dinámica molecular realizados con “Materials Studio” en nuestro laboratorio se ha calculado las distancias de los enlaces en la unidad monomérica de PSF presentados en la siguiente Figura III.4.

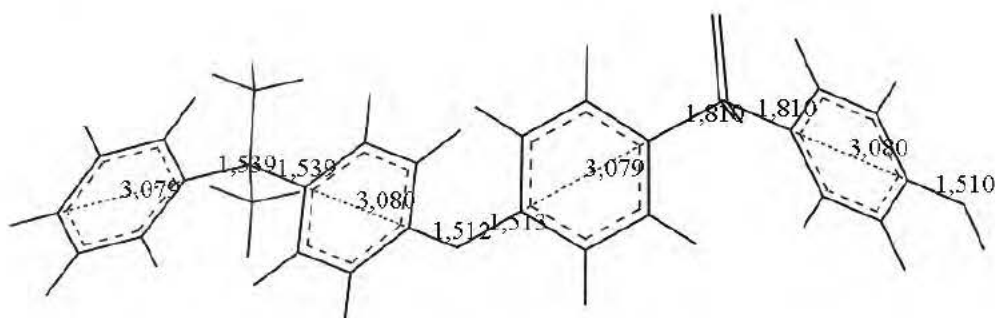


Figura III.4. Estudio de dinámica molecular realizado con Materials Studio.

En este apartado, se realizó el cálculo del radio de giro de la macromolécula para correlacionar las propiedades físico-químicas de la matriz de polisulfona, con el comportamiento mecánico de la matriz, y de los nuevos nanocomposites, como se explicará con mayor detalle en el Capítulo VI de esta memoria.

El radio de giro de la macromolécula se calculó a partir de la relación entre la distancia extremo-extremo cuadrática media y la razón característica según la expresión matemática [Roovers 1990; Wu 1990], como se muestra en la ecuación III.1.:

$$C_{\infty} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2}.$$

Ecuación III.1. Radio de giro de la macromolécula.

En el denominador n es el número de segmentos o unidades repetitivas y l es la longitud de la unidad repetitiva, que es la suma de todos los enlaces de cadena. El cálculo de n requiere conocer la masa molecular promedio en número y la masa molecular de la unidad repetitiva. Para la matriz de polisulfona PSF S2010 BASF ha sido publicado que $M_n = 13600$ [Hoffmann 2007] y $M_0 = 442$. Por tanto:

- ◆ n : Número de segmentos o unidades repetitivas, tiene un valor de 31.
- ◆ l^2 : Longitud de la unidad repetitiva, con valor de 6.281.

Por tanto, el valor de la razón característica de la polisulfona es $C_{\infty} = 2$ [Roovers 1990; Wu 1990] ., La distancia extremo-extremo cuadrática media tendrá un valor de $\langle r^2 \rangle = 389.42 \text{ nm}^2$. y $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 19.73 \text{ nm}$. Por ello, la relación con el radio de giro obtenido para esta matriz polimérica de polisulfona PSF fue de 8.1 nm.

III. 2 NANOPARTICULAS DE γ - ALÚMINA.

III.2.1 CRISTALINIDAD DE NANOPARTICULAS (DRX).

En la Figura III.5, se muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas de alúmina comerciales una vez que han sido sometidos al protocolo de preparación descrito en el Capítulo II anterior. En la Figura III.5 se muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas alúmina

comercial, la identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

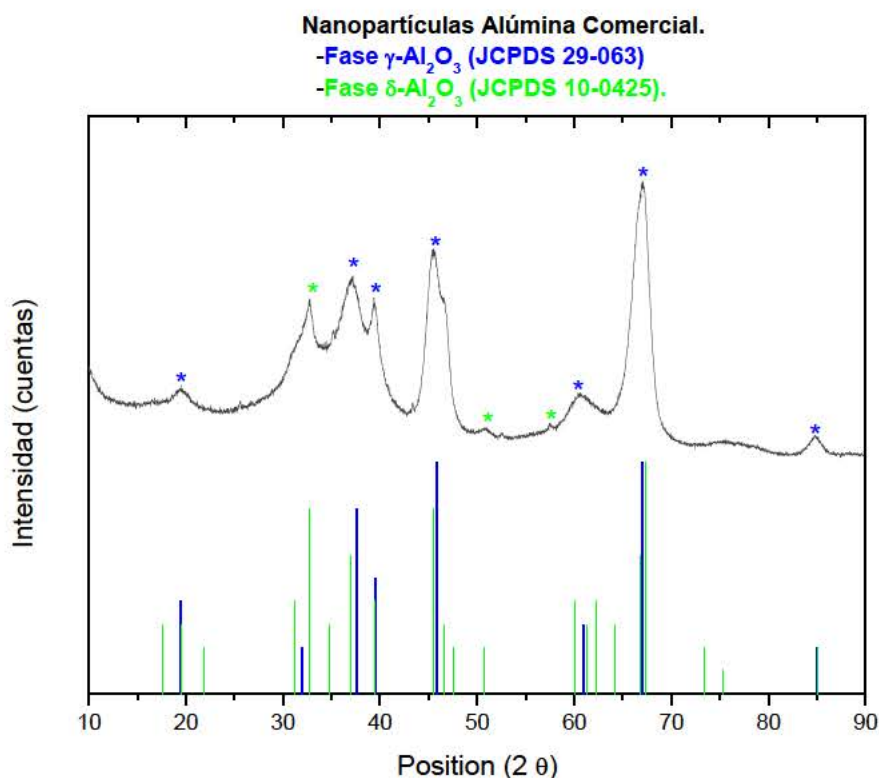


Figura III.5 Difracción Rayos X de nanopartículas alúmina.

Como se observa en la Figura III.5, los picos de difracción de las nanopartículas son anchos y poco definidos, que determinó un tamaño de partícula cristalina bastante pequeño. Las reflexiones observadas corresponden a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fase gamma (JCPDS 29-063) y a la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ fase delta (JCPDS 10-0425).

Es conocido [Benítez Guerrero 2013], la existencia de fases cristalinas de la espinela gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ da lugar a picos de difracción coincidentes con los atribuidos a la fase delta $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto se debe a que la estructura de pseudo-espinela de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene parámetros de red muy similares a los correspondientes a la espinela $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que hace ambas fases sean difíciles de distinguir, a priori, por la técnica de difracción de rayos X.

Sin embargo, un ligero desplazamiento de los picos de difracción a ángulos menores y un aumento de la intensidad del pico de difracción a 32.6° , pudo indicar un contenido en fase delta de las nanopartículas comerciales, como también menciona en su ficha técnica el proveedor Sigma Aldrich Co., con un porcentaje del 70/30% de fase gamma y delta respectivamente. La baja cristalinidad de las muestras y el solapamiento de los picos de difracción de las fases de Al_2O_3 pueden dar lugar a incertidumbres a la hora de aplicar la ecuación III.2, Ecuación de Scherrer [Nguyen 1994; Kim 2001] para la determinación del tamaño cristalino de las partículas.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación III.2. Ecuación de Scherrer

En donde L representa el tamaño del cristal ponderado por el volumen, K es el factor de Scherrer, valor de 0.89, λ es la longitud de onda de los rayos X, que en nuestro caso es de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, β es el ancho medio del pico máximo de difracción y θ es el ángulo de Bragg de la difracción.

Según los perfiles de difracción en las distintas reflexiones cristalinas presentes entre los ángulos 2θ de 63° y 70° , se realizó una estimación cuantitativa del tamaño de partícula mediante esta ecuación de Scherrer, donde se obtuvo un tamaño cristalino, cercano a los 30 nm.

III.2.2 MORFOLOGÍA Y MOVILIDAD ELECTROFORETICA DE NANOPARTICULAS (POTENCIAL Z Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS).

a) Morfología (TEM).

La morfología de las nanopartículas de alúmina se analizó mediante la técnica de microscopía (TEM). En la Figura III.6, se muestra la micrografía obtenida de las nanopartículas de alúmina donde se puede apreciar como tienen un tamaño entorno a los 50 nm o incluso algo inferior, siendo este tamaño muy próximo al dato suministrado por el proveedor Sigma Aldrich Co, como se puede observar en el Capítulo II. Tal y como se muestran en las imágenes de TEM, claramente las nanopartículas tienen una morfología muy irregular, no siendo totalmente esféricas, encontrando incluso estructuras tubulares.

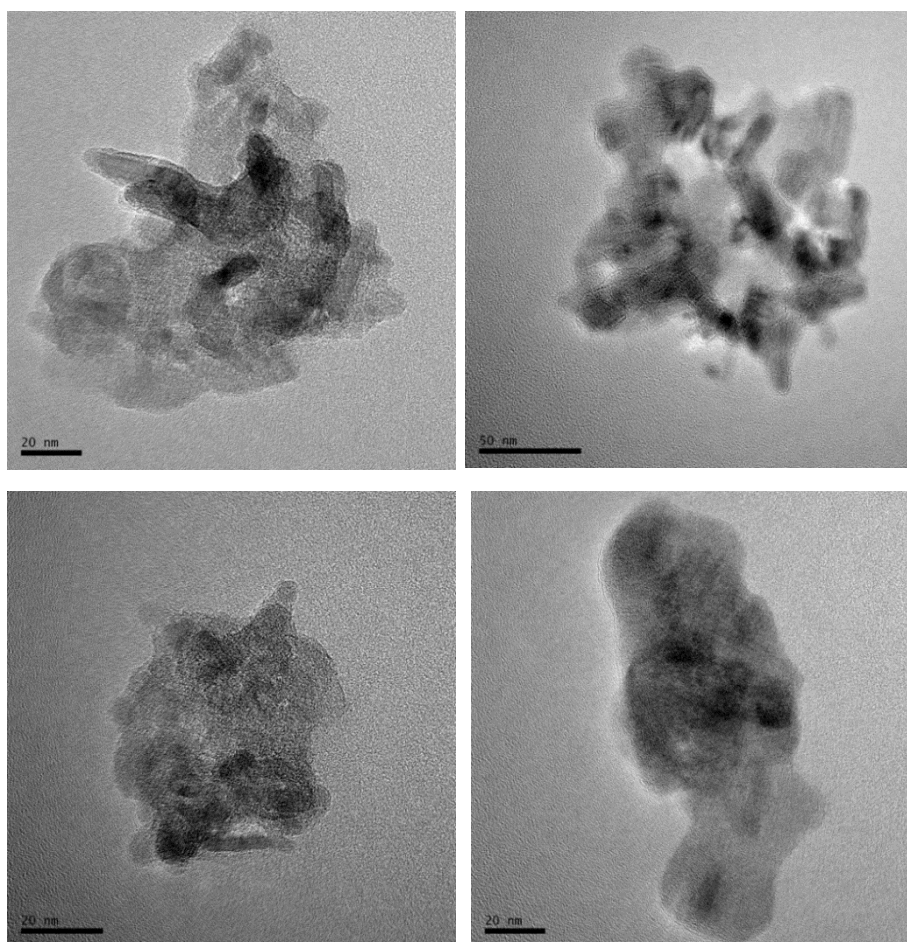


Figura III.6 Microscopia electrónica de transmisión con filtro electrónico (EFTEM) de las nanopartículas alúmina.

b) Movilidad electroforética de nanopartículas (potencial ζ y distribución de tamaños)

Para determinar la distribución de tamaños de las nanopartículas, fue necesario realizar el estudio completo y la preparación de suspensiones coloidales de nanopartículas en diferentes disolventes (todos ellos biocompatibles según Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo), para su posterior caracterización mediante la técnica dinámica de luz (DLS) y potencial ξ .

Es conocido que para obtener una buena estabilidad de las suspensiones coloidales en un medio fluido, [Fendler 1991; Callejas-Fernandez 1992; Kong 2004; Jen-Chieh 2006] a medida que el tamaño de partícula se reduce, es necesario combinar un buen balance de fuerzas tanto atractivas, de Van der Waals, que son realmente las importantes en el proceso de aglomerado de nanopartículas y repulsivas a las que se ven sometidas las partículas en el medio. Por ello, en este trabajo, para

alcanzar una buena distribución de tamaño de partícula en disolución, fue necesario recurrir a la utilización de equipos de dispersión en disolución de alta potencia como ultrasonidos para así introducir fuerzas de repulsión (barrera), a partir de técnicas de estabilización electrostática.

Esta estabilización se llevó a cabo con la variación del medio acuoso con iones o especies cargadas iónicamente, provocando una alteración en la superficie de las partículas, ayudando a la repulsión entre ellas [Van De Ven 1989], gracias a la formación de una doble capa eléctrica alrededor de la partícula. Experimentalmente, el estudio de las propiedades coloidales de las suspensiones de las partículas se llevó a cabo por la evolución del potencial ξ de las partículas con el pH y la medida de los diámetros hidrodinámicos por la técnica de DLS.

c) Estudio de potencial ξ .

El potencial ξ de las nanopartículas de alúmina, fue obtenido a partir de medidas de movilidad electroforética que muestra en la Figura III.7, sometidos al protocolo de preparación descrito en el Capítulo II anterior.

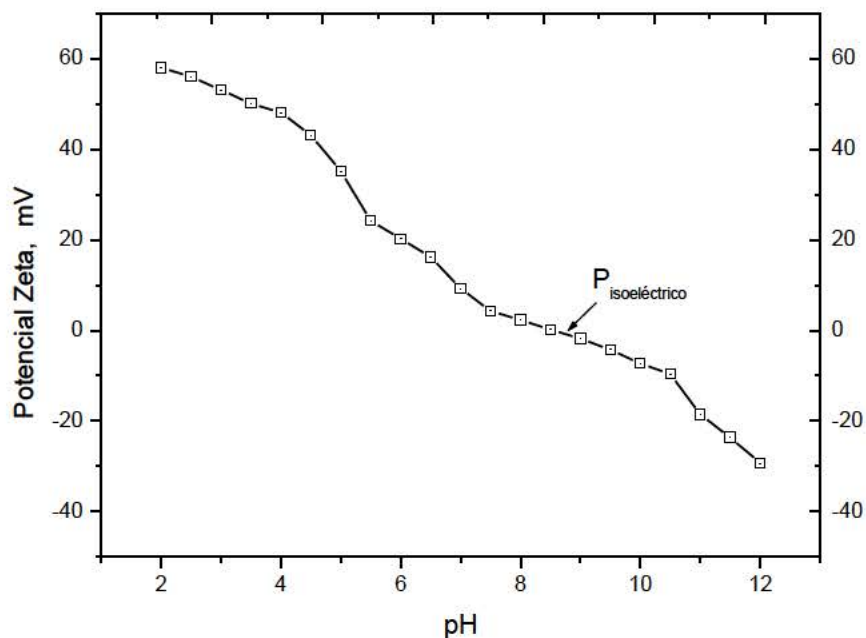


Figura III.7. Potencial ξ frente a pH, de las nanopartículas comerciales de alúmina.

En la Figura III.7, se observa como el potencial ξ es negativo o positivo dependiendo del intervalo de pH en el que nos encontremos. El valor de potencial ξ máximo se encuentra a pH cercano a 2.

Un potencial ξ diferente de cero asegura la presencia de carga superficial en las partículas por la creación de una capa de iones polares de carga positiva a su alrededor, [Butt 2004], dotando a las partículas de estabilidad mediante repulsión electrostática, asegurando la estabilidad de las partículas con el tiempo.

Del mismo modo, como se muestra en la Figura III.7, las nanopartículas de alúmina poseen un potencial ξ cero o “punto isoeléctrico” entorno a pH 8.5–9, región donde las partículas se aglomeran irreversiblemente. A ese pH las partículas no experimentan repulsión proporcionan una suspensión inestable. Siendo ya, a pH 0–7, cuando el potencial ξ adquiere un valor positivo y las partículas se cargan positivamente gracias a la protonación de los grupos aluminol (AlOH) anfóteros que resultan de la hidratación de su superficie [Butt 2004]. No obstante, a pH a partir de 9 en medio básico, este potencial ξ es levemente negativo a causa de la disociación de los H^+ de los grupos aluminol, creando una capa de iones de carga negativa a su alrededor permitiendo de nuevo la estabilidad de las partículas con el tiempo.

d) Diámetros hidrodinámicos.

A la vista de los resultados obtenidos de potencial ξ de las nanopartículas y con el objetivo de obtener dispersiones homogéneas de nanopartículas en disolución, se realizaron suspensiones coloidales de nanopartículas en diferentes disolventes para la medida de los diámetros hidrodinámicos, mediante dos rutas distintas:

- a) Dispersión de las nanopartículas en medio acuoso (pH ácido y básico).
- b) Dispersiones de nanopartículas únicamente en disolventes orgánicos.

Los disolventes escogidos fueron: ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, N-metilpirrolidona, etanol, metanol, hidróxido sódico y acetona. Estos disolventes fueron seleccionados según el Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo de 2008 (BOE nº 131, viernes 30 mayo 2008). Las suspensiones coloidales de nanopartículas realizadas se caracterizaron utilizando la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Previamente a su caracterización el procedimiento de dispersión realizado a las disoluciones fue de un mínimo de 1 hora de agitación mecánica vigorosa, y 15 minutos en un baño de ultrasonidos. Los resultados de las dispersiones tanto en disolventes acuosos como no acuosos se presentan en las siguientes Tablas III.2 y 3, respectivamente.

Tabla III.2 Dispersiones coloidales de nanopartículas en disolventes orgánicos

Disolvente	Temperatura	Alúmina (%)	Color	Resultados ZS Volumen (d.nm)
N-metilpirrolidona	25°C	0.01%	blanco	377,2 nm -> 100%
N-metilpirrolidona	100°C	0.01%	blanco	364,2 nm -> 100%
Ac. Fórmico	25°C	0.02%	blanco	270,7 nm -> 54,9% 1364 nm -> 45,1%
Ac. Fórmico	50°C	0.02%	blanco	240,7 nm -> 60,3% 1430 nm -> 39,7%
Ac. Clorhídrico	25°C	0.02%	blanco	224 nm -> 91% 200,1 nm -> 9%
Ac. Sulfúrico	25°C	0.02%	blanco	290 nm -> 74% 320,1 nm -> 24%
Metanol	25°C	0.02%	blanco	209,9 nm -> 82,9% 4960 nm -> 17,1%
Acetona	25°C	0.02%	blanco	557,7 nm -> 47,9% 4514 nm -> 52,1%
Etanol	25°C	0.02%	blanco	124,4 nm -> 34% 1381 nm -> 51,4% 4789 nm -> 14,6%
Ac. acético	25°C	0.02%	blanco	225 nm -> 81% 1430 nm -> 19%

Tabla III.3 Dispersiones coloidales de nanopartículas en disolución acuosa

Disolvente	pH	Temperatura	Alúmina (%)	Color	Resultados ZS (Volumen) (d.nm)
Agua	7	25°C	0.02%	blanco translucido	1110 nm -> 94,2% // 260,8nm -> 1,8% 5195 -> 4%
Agua/ Ac. Fórmico	3	25°C	0.01%	blanco	130 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	3	25°C	0.10%	blanco	184,2 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	3	25°C	1%	blanco	166,2 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	3	25°C	5%	blanco	170,4 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	3	25°C	10%	blanco	171,7 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	2	25°C	0.10%	blanco	177,2 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	2	25°C	1%	blanco	180,3 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	2	25°C	5%	blanco	190,4 nm -> 100%
Agua/ Ac. Fórmico	2	25°C	10%	blanco	162,7 nm -> 100%
Agua/Ac. Sulfúrico	1	25°C	0.02%	blanco	256,6 nm -> 50,3% // 60,71nm -> 49,7%
Agua/ Ac. Clorhídrico	2	25°C	0.02%	blanco	102,4 nm -> 65% // 974,8nm -> 31,3% 5055nm -> 3,6%
Agua/ Ac. Clorhídrico	2	25°C	0.02%	blanco	88,59 nm -> 83,6% // 880,1nm -> 13% 4836nm -> 3,2%
Agua/ NaOH	10	25°C	1%	blanco	230 nm -> 81% 1426 nm -> 19%

En base a los resultados obtenidos en las anteriores Tablas III.2 y 3 y los estudios encontrados en la bibliografía [Davis 1931; Christoph Batz-Sohn 2008], las dispersiones de nanopartículas en medio acuoso y acidificadas con diferentes ácidos carboxílicos es el mejor método para la obtención de suspensiones estables de nanopartículas de alúmina en agua, ya que es un método sencillo, rápido y los diámetros hidrodinámicos obtenidos se encuentran entorno a los 130 nm, como muestra la Tabla III.3. Esto se debe a la elevada carga superficial de las nanopartículas, con valores de potencial ξ entorno a los (-60mV) que permite alcanzar una suspensión estable.

Sin embargo, de los ensayos realizados con disolventes no acuosos, se pudo concluir que el mejor disolvente es la N-metilpirrolidona como muestra la Tabla III.3. El tamaño medio de partícula obtenido fue del orden de 350 nm. En general, todas las mezclas con otros ácidos orgánicos (fórmico, acético), inorgánicos (clorhídrico, sulfúrico) y con alcoholes (metanol, etanol) provocan la aparición de un segundo pico y aumentan la polidispersidad de las dispersiones. No permitiendo obtener suspensiones estables de nanopartículas ya que las partículas se agregaron de forma irreversible.

III.2.3 ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA (BET).

En general, es conocido que en condiciones alcalinas a pH cercanos a 11, la alúmina puede disolverse y llegar a formar aniones aluminato en concentraciones de equilibrio relativamente pequeñas cercanas a (10^{-4} M) [Pourbaix 1974].

Por esta razón, para determinar el efecto en las propiedades superficiales de la alúmina, bajo condiciones alcalinas se realizaron una serie de experiencias mediante la realización de isothermas de adsorción-desorción (BET) de N_2 a 77K, con objeto de conocer las características de la superficie de las nanopartículas de γ -alúmina y las tratadas durante 60 min a pH = 11 con NaOH. En la siguiente Figura III.8 se han resumido las principales características de la superficie específica de las nanopartículas que se extraen del análisis de las isothermas de adsorción de N_2 : área superficial obtenida por el método BET (SBET), diámetro medio de poro y volumen de poros.

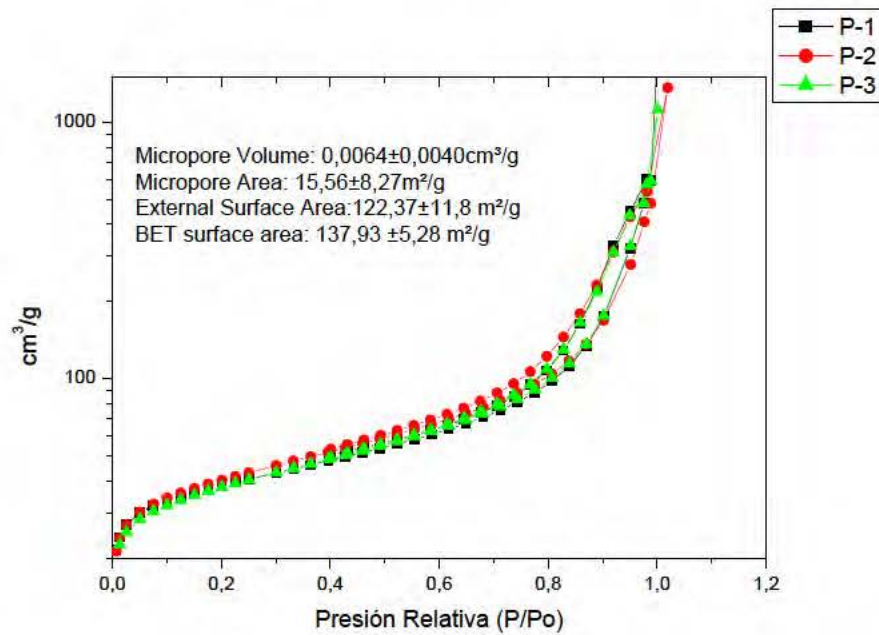


Figura III.8 Área superficial obtenida por el método BET, nanopartículas de alúmina gamma.

Se puede observar en la siguiente Tabla III.4, como la superficie específica de las nanopartículas después de realizarles un tratamiento con NaOH, para reproducir las condiciones de reacción en la modificación de las nanopartículas de alúmina con los diferentes ácidos, aumenta significativamente desde 138 a 150.4 m²/gr. Esto puede ser debido a que como se expuso con anterioridad, a pH en torno a 11, las nanopartículas comienzan a disolverse en la disolución alcalina.

Tabla III.4 Resultados obtenidos análisis BET nanopartículas.

Nanopartículas	Área superficial (m ² /gr)	Área Microporo (m ² /gr)	Volumen Microporo (cm ³ /g)
Alúmina comercial	137.93±5.28	15.56±8.27	0.0064±0.004
Alúmina tratada con NaOH (pH-11)	150.4±4.36	30.41±9.23	0.0137±0.005

III.2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (m-FTIR).

Una vez caracterizada la morfología, y conocida la fase cristalina de las nanopartículas de gamma alúmina, se llevó a cabo el estudio de las características físico-químicas de su superficie, mediante las técnicas de análisis FTIR.

◆ Región Alta energía (4000– 2000cm⁻¹)

En el espectro (m-FTIR) de las nanopartículas, en regiones de alta energía (3700–2800cm⁻¹), aparecen bandas de absorción asignadas a las vibraciones de los enlaces O-H, estas son atribuibles a los grupos hidroxilo presentes en la superficie de las nanopartículas, así como, a la posibilidad de agua fisisorbida que queda retenida en su superficie específica. Las nanopartículas comerciales, como se estudió en detalle en este mismo capítulo, por análisis de BET, tienen una elevada superficie específica entorno a los 130–150 m²/ gr .

◆ Región de baja energía (2000– 400 cm⁻¹)

Ya en la región de baja energía, comprendida entre 2000– 400 cm⁻¹ se puede observar que no existe ninguna banda de absorción característica en la región del grupo carboxílico (1590–1400cm⁻¹), este hecho fue muy importante para los estudios posteriores para conocer la interacción y tipo de unión entre el ácido carboxílico y la superficie de las nanopartículas de alúmina. Únicamente, en la Figura III.9 se puede distinguir una banda a 1626 cm⁻¹, atribuida a la presencia de CO₂ retenido o adsorbido en la superficie específica de las nanopartículas de alúmina. [Lee 1995] .

Por último, las bandas de absorción entre 1000–400cm⁻¹ corresponden a las bandas de absorción asignadas a las vibraciones del grupo Al-O [Pascual-Cosp 2009] a 810cm⁻¹ (vibración de coordinación del enlace Al-O) y a la frecuencia de vibración a 580 cm⁻¹ (de la coordinación octaédrica de Al-O)

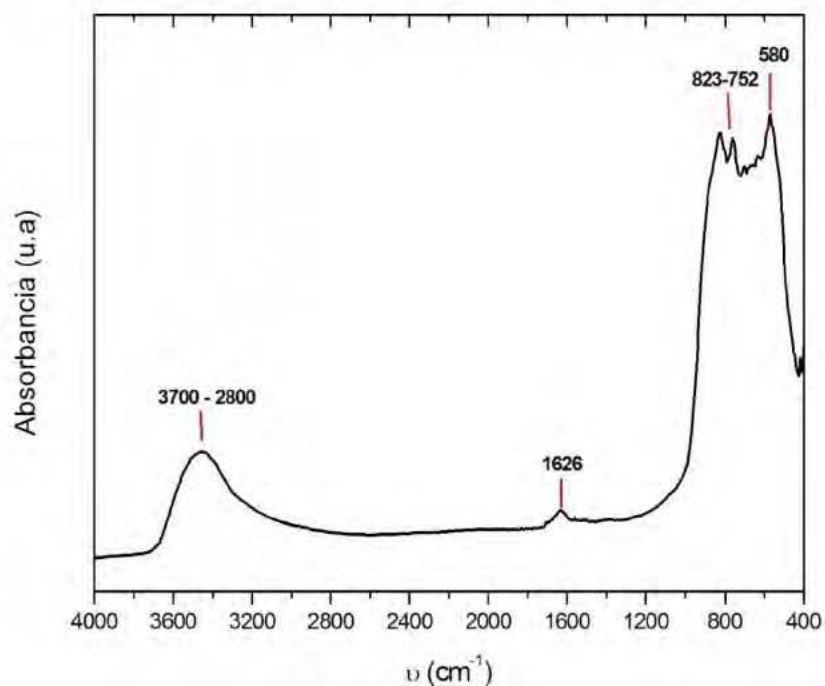


Figura III.9 Espectro (m-FTIR) de las nanopartículas alúmina comercial.

III.2.4 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

La estabilidad térmica de las nanopartículas de alúmina se muestra en la siguiente Figura III.10. El ensayo se realizó en un intervalo de temperaturas de 50-900°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y atmósfera de oxígeno.

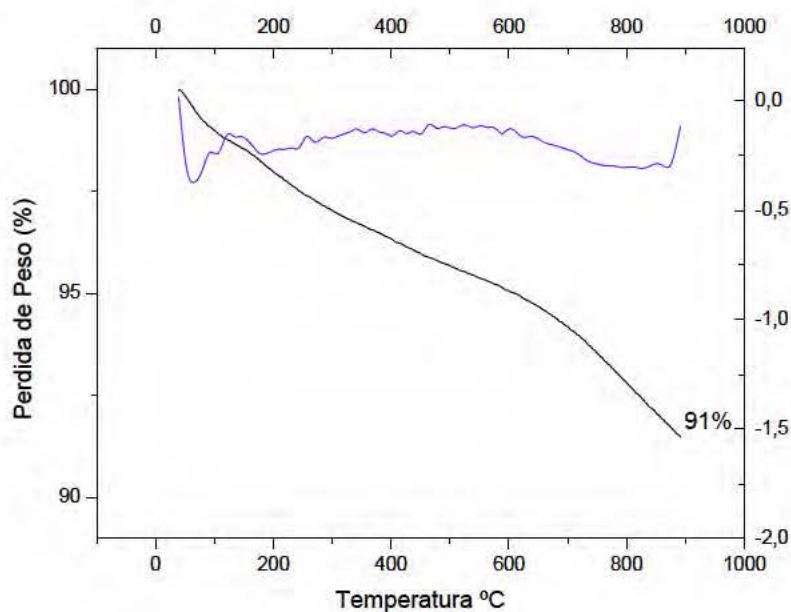


Figura III.10 Traza termogravimétrica de las nanopartículas de alúmina comerciales.

La traza termogravimétrica de las nanopartículas y su derivada (DTG) obtenida mediante un barrido dinámico proporcionó relevante información en las variaciones de la pérdida de peso de las nanopartículas. En el termograma Figura III.10, se observa como a temperaturas bajas entre 50–200°C hay una pequeña caída de peso (%) que se atribuye a la posible agua fisisorbida en la superficie específica de las nanopartículas de alúmina.

A elevadas temperaturas, la única caída de peso (%) comienza a partir de 600°C, asociada a transiciones térmicas inducidas por el comienzo del proceso de ignición de las nanopartículas de alúmina, reportada en la literatura [Khokhlova 2008]. Una vez alcanzada la temperatura de 900°C, la caída porcentual total en peso fue del 9%, indicando que no existen otras caídas de peso relacionadas con el posible contenido de impurezas y/o residuos en la muestra, hasta esa temperatura.

III. 3 MODIFICADORES: Ácidos carboxílicos de cadena larga C₁₆–C₂₂.

III.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN EL RANGO MEDIANO (FTIR).

La espectroscopia infrarroja fue útil como técnica de caracterización de los ácidos carboxílicos de cadena alifática (C₁₆–C₂₂), pero sobre todo, lo fue, de cara al estudio del análisis y caracterización de las nanopartículas de alúmina modificadas superficialmente con estos ácidos grasos. Los espectros de infrarrojo, en el rango medio de los ácidos monoinsaturados (ácido oleico, ácido erúico) y los ácidos saturados (ácido palmítico y esteárico), se muestran en las siguientes Figura III.11,12 con un resumen en la Tabla III.5, donde se muestran las principales frecuencias de vibración asignadas a cada grupo funcional [Pretsch 2000], que compone la estructura química del ácido carboxílico, llevado a estudio.

◆ Región Alta energía (4000– 2000cm⁻¹)

La banda ancha entre 3500 y 2500 cm⁻¹ corresponden a frecuencias de vibración de los enlaces O–H del grupo ácido carboxílico. A frecuencias inferiores, las dos bandas estrechas a (~2920 y ~2850 cm⁻¹), que se encuentran solapadas con la señal de tensión del O–H, se atribuyen al modo vibracional de tensión asimétrica y simétrica, del grupo CH₂. Siendo característica la banda de tensión del fragmento insaturado de la cadena (=CH–) a ~3000 cm⁻¹ para el caso del ácido oleico y del ácido erúxico (por ser ácidos monoinsaturados) de la Figura III.11.

◆ Región de baja energía (2000– 400cm⁻¹)

En la región de baja energía, la banda a ~1700cm⁻¹ corresponde a la tensión del enlace C=O del grupo carbonilo, mientras que la banda a ~1285 cm⁻¹ corresponde al modo de tensión del enlace C–O. Los modos vibracionales de deformación fuera y dentro del plano del enlace O–H aparecen a ~1460 y 930 cm⁻¹ respectivamente. En la Tabla III.5 se resumen las bandas características observadas.

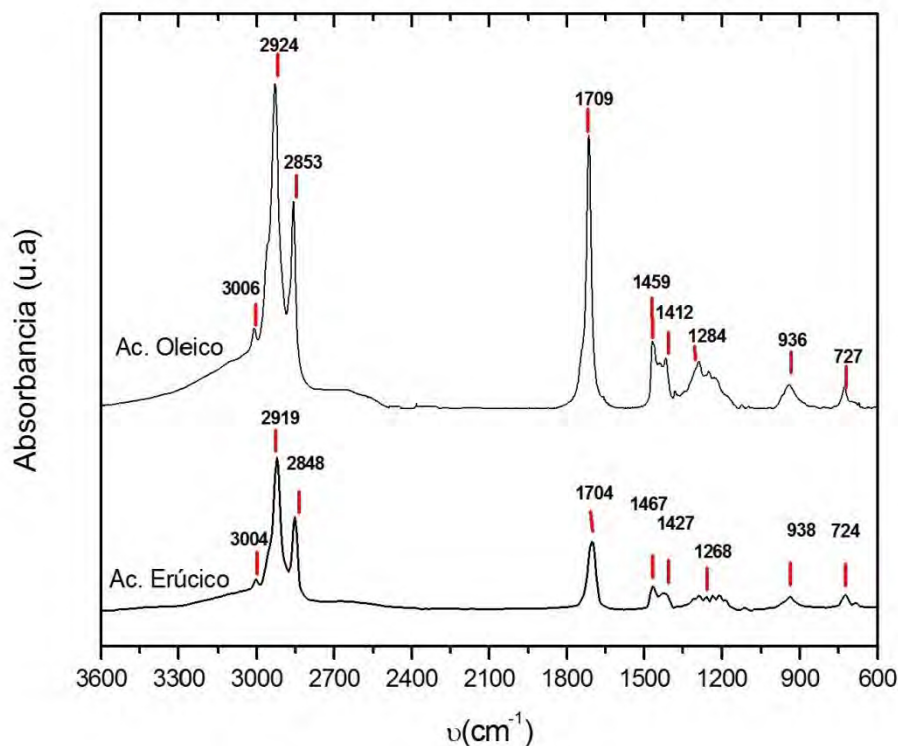


Figura III.11. Espectros (m-FTIR), ácidos monoinsaturados (ácido oleico, ácido erúxico)

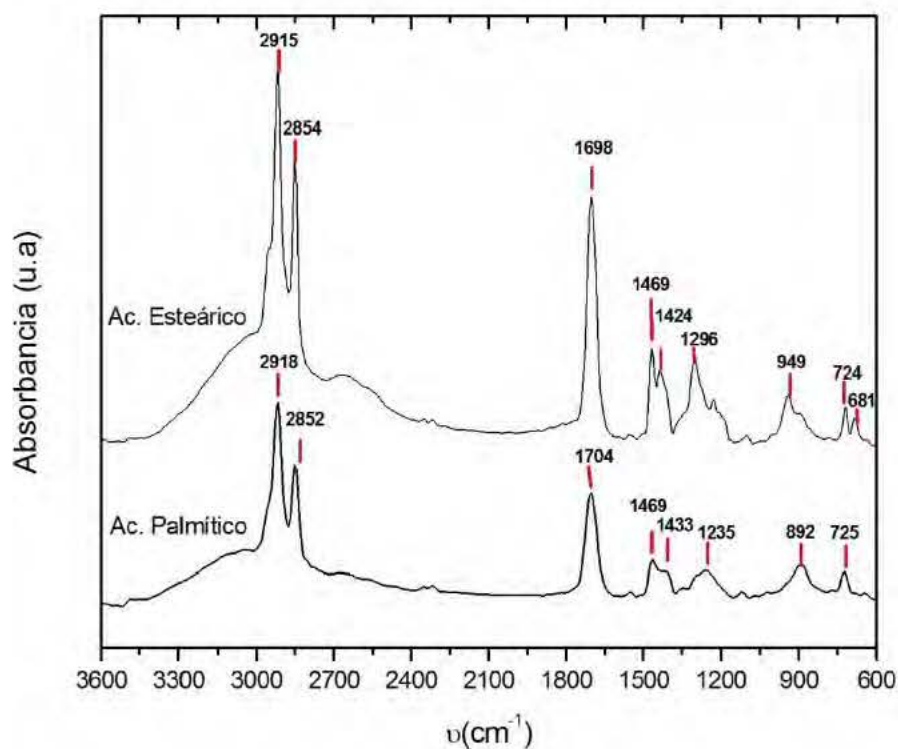


Figura III.12. Espectros (m-FTIR), ácidos saturados (ácido palmítico y estearico)

Tabla III.5 Modos vibracionales de los ácidos carboxílicos y su asignación de bandas

BANDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
3500-2500	O-H tensión
3006	C-H tensión en C=C-H
2920	CH ₂ tensión asimétrica
2850	CH ₂ tensión simétrica
1700	C=O tensión
1460	O-H def. en el plano
1410	CH ₃ modo paraguas
1285	C-O tensión
930	O-H def. fuera del plano
720	CH ₂ balanceo

III.3.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

III.3.2.1 TRANSICIONES TÉRMICAS. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Las temperaturas y entalpías de fusión de los cuatro ácidos grasos para la modificación superficial se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Siendo la velocidad de calentamiento empleada de 10°C/min. La tabla resumen se puede observar en Tabla III.6.

III.3.2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

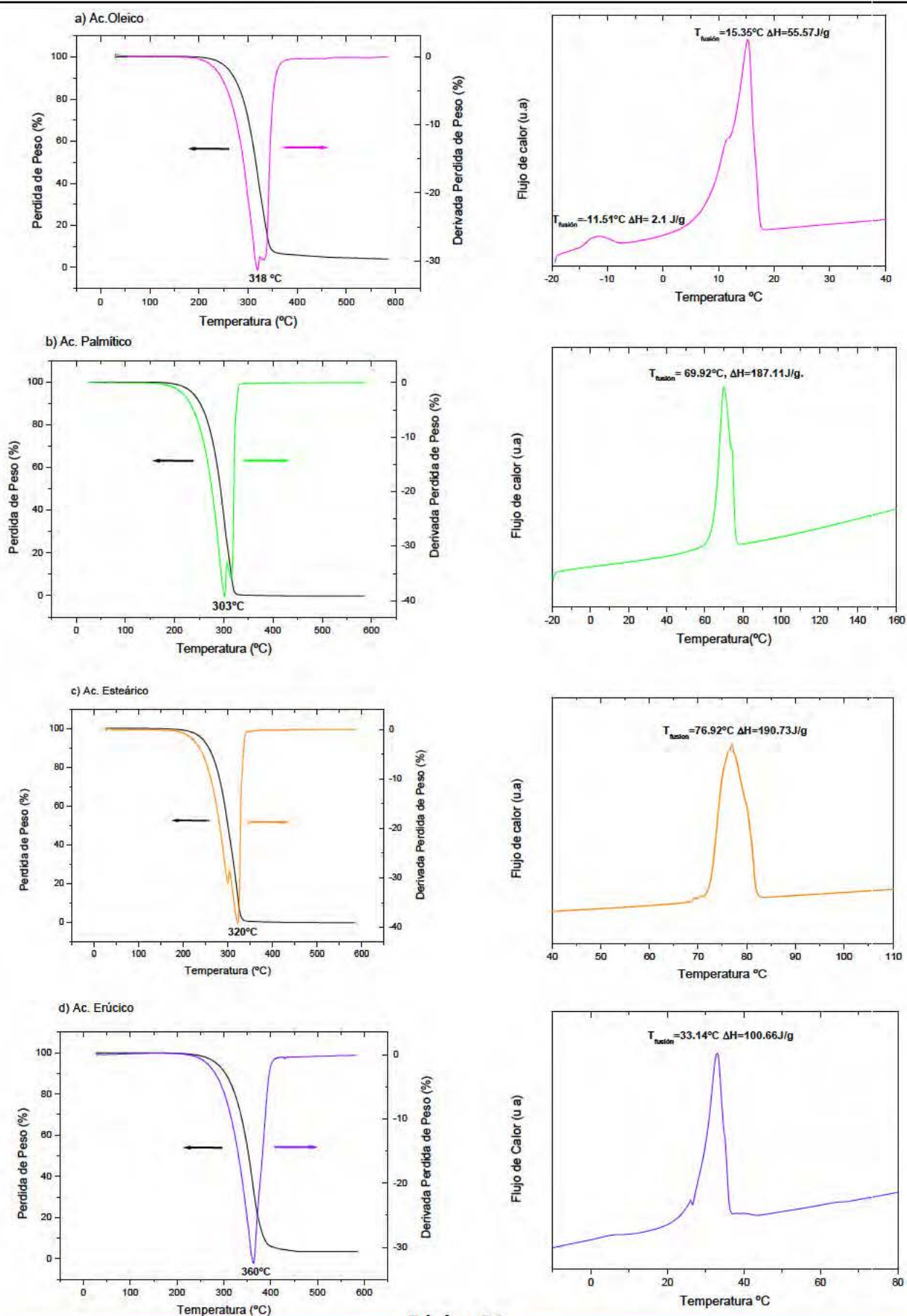
Asimismo, para determinar el intervalo de temperaturas de descomposición de los ácidos puros, se realizó el estudio termogravimétrico por (TGA) en atmósfera de aire a una velocidad de 10°C/min. Los termogramas obtenidos se pueden observar en la siguiente .Figura III.13.

Es apreciable a la vista de los resultados de TGA, que la degradación térmica de estos compuestos, transcurre en una única etapa. Siendo el punto mínimo en la derivada (DTG), a temperaturas entorno (300- 360°C) dependiendo del ácido carboxílico de cadena alifática C₁₆-C₂₂, llevado a estudio. Asimismo, tal y como muestra los termogramas de DSC, resumidos en la siguiente Tabla III.5, indican que estos ácidos, tiene un proceso de fusión simple, a excepción del ácido oleico. Este ácido orgánico, aun siendo un líquido viscoso a temperatura ambiente, presenta como ya ha sido reportado en la literatura [Cedeño 2001] a temperaturas inferiores de 25°C, una fase de transición a -10 °C.

Tabla III.6. Resumen termograma DSC, ácidos carboxílicos puros.

Ácidos Carboxílicos	Tf ₁ (°C)	Tf ₂ (°C)	ΔHf ₁ (J/gr)	ΔHf ₂ (J/gr)
Ácido Oleico	-11.52	15.35	2.1	55.57
Ácido Esteárico	76.92		190.73	
Ácido Palmítico	69.92		187.11	
Ácido Erúico	33.14		100.66	

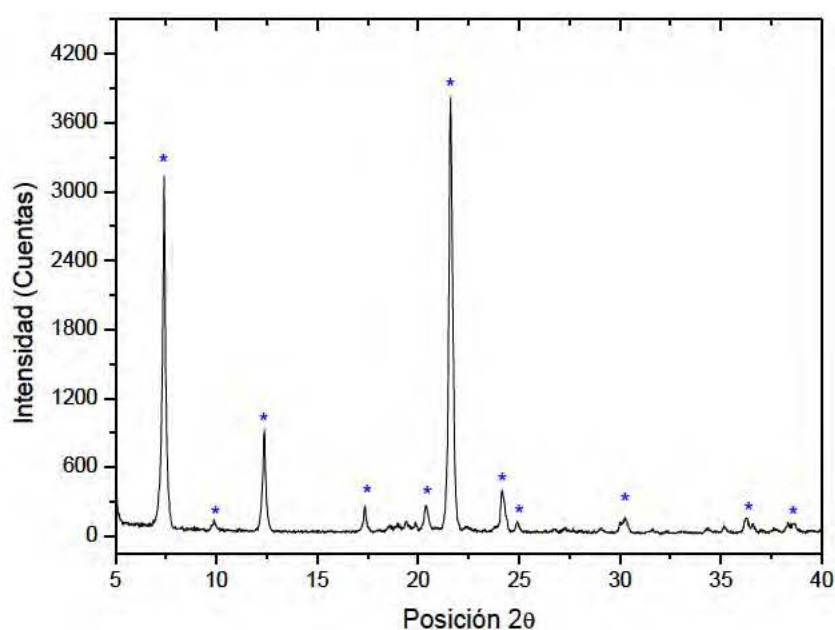
Figura III.13 TGA a la izquierda y DSC a la derecha para los ácidos carboxílicos: a) oleico, b) palmítico, c) esteárico y d) erúico



III.3.3 CRISTALINIDAD ÁCIDOS GRASOS (DRX).

Los diferentes ácidos carboxílicos que se han utilizado en este trabajo fueron caracterizados también a partir de la técnica de difracción de rayos X, a excepción del ácido oleico, por encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente y vernos limitados para realizar ensayos de difracción a temperaturas inferiores de 25°C.

En la Figuras III.14,15,16 se muestran los difractogramas de rayos X, y la identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).



Pico 2θ	Intensidad (%)
7,429	40
9,927	2
12,48	4
17,45	2
18,6	2
19,46	12
19,9	4
20,41	20
21,67	100
22,56	2
23,34	12
24,38	30
24,87	2
27,272	6
29,086	4
30,32	10
31,62	2
33,44	2
34,45	2
36,4	10
38,52	8

Figura III.14 Difracción Rayos X ácido palmítico.

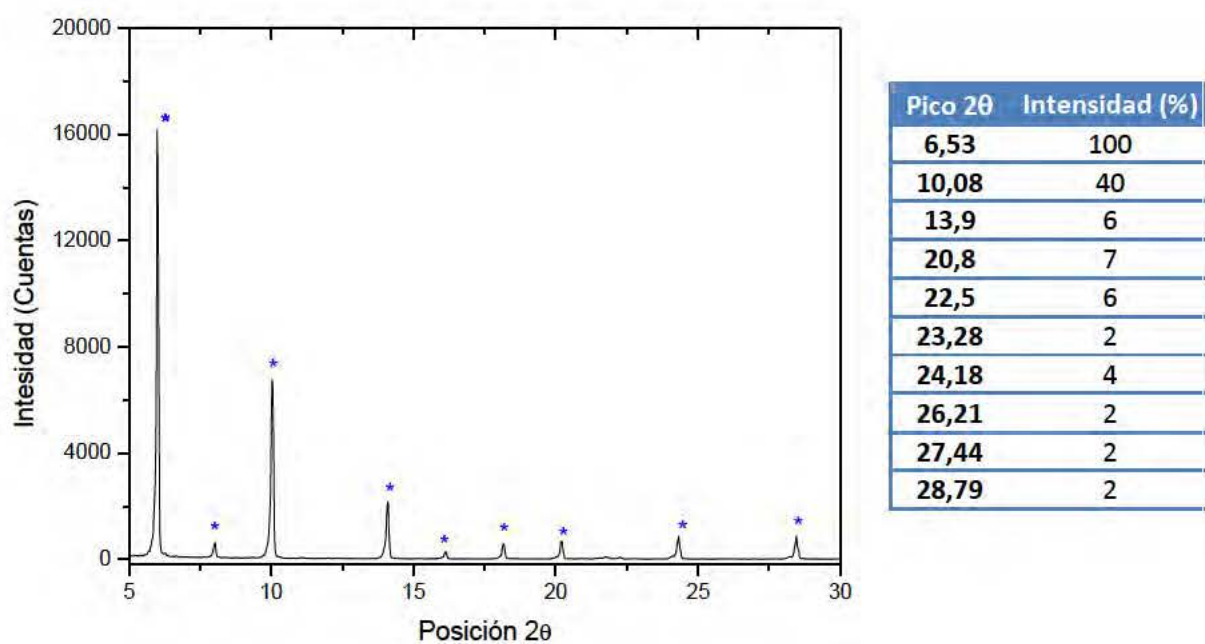


Figura III.15 Difracción Rayos X ácido esteárico

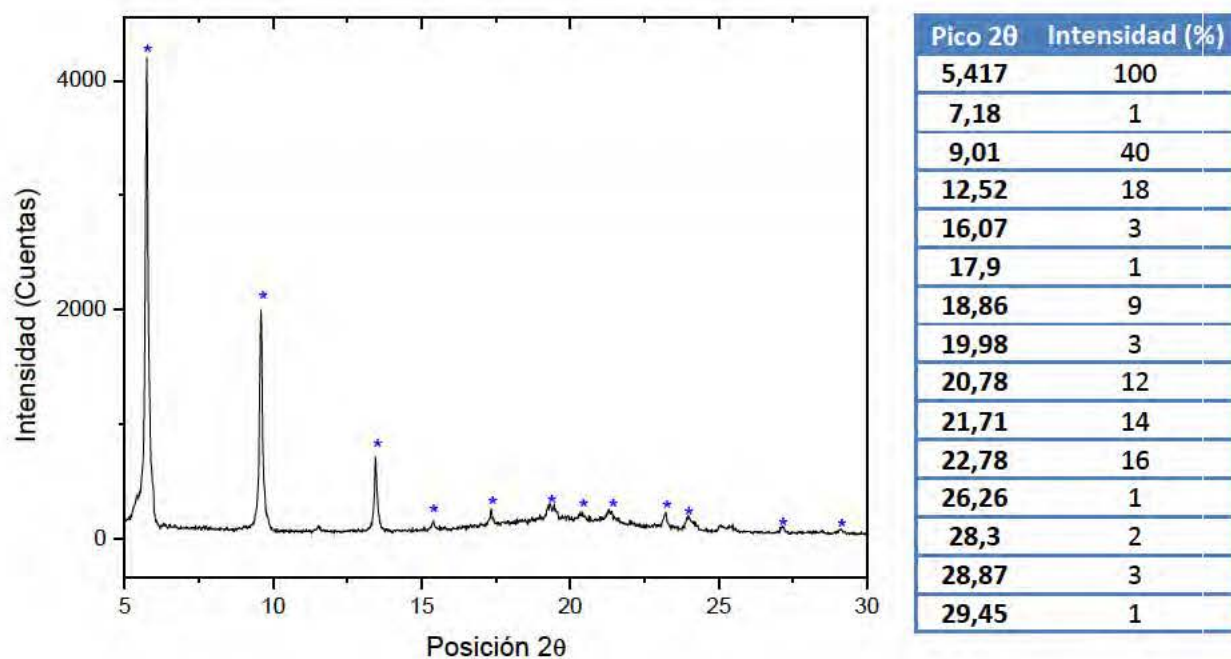


Figura III.16 Difracción Rayos X ácido erúico

III. 4 NANOPARTICULAS DE ALÚMINA MODIFICADAS.

III.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN EL RANGO MEDIANO (FTIR).

Los espectros m-FTIR de las nanopartículas de alúmina en ausencia y presencia de los diferentes ácidos carboxílicos se muestra en las siguientes Figuras III.17 y 18, donde en ambas figuras se incluye, el espectro de las nanopartículas comerciales sin modificar, para su comparación.

En general, es de destacar que en el espectro m-FTIR correspondiente a las nanopartículas de alúmina comerciales, no se observa ninguna banda de absorción en la región del grupo carboxílico a frecuencias de vibración entre ($1590-1400\text{cm}^{-1}$).

Únicamente y aunque presenta una baja intensidad de absorción, aparece una banda a 1626 cm^{-1} , atribuida a la presencia de CO_2 retenido o adsorbido en torno a la elevada superficie específica de las nanopartículas de γ -alúmina. [Lee 1995], como ya se indicó anteriormente. Las bandas características a la unión entre el carboxilato y los cationes de Al^{3+} , permitió realizar el estudio de la interacción entre la superficie de las nanopartículas y las sales de los diferentes ácidos carboxílicos llevados a estudio, centrado la atención fundamentalmente en las diferencias observadas.

Con respecto a los espectros m-FTIR de las nanopartículas modificadas superficialmente de las Figuras III.17 y 18, se puede observar claramente como aparecen nuevas bandas de tensión simétrica-asimétrica características a los grupos CH_2 a (~ 2920 y $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$), respectivamente. Estas frecuencias de vibración son debidas a la cadena hidrocarbonada de los diferentes ácidos carboxílicos anclados a la superficie de las nanopartículas.

Asimismo, es de destacar tal y como muestra la Figura III.17, para el caso en particular de las nanopartículas modificadas con ácidos monoinsaturados (ácido oleico y ácido erúrico) como la banda del fragmento insaturado de la cadena ($=\text{CH}-$) se localiza a $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$. Siendo todas ellas, las principales frecuencias de vibración localizadas en la región de alta energía por encima de los 2000 cm^{-1} .

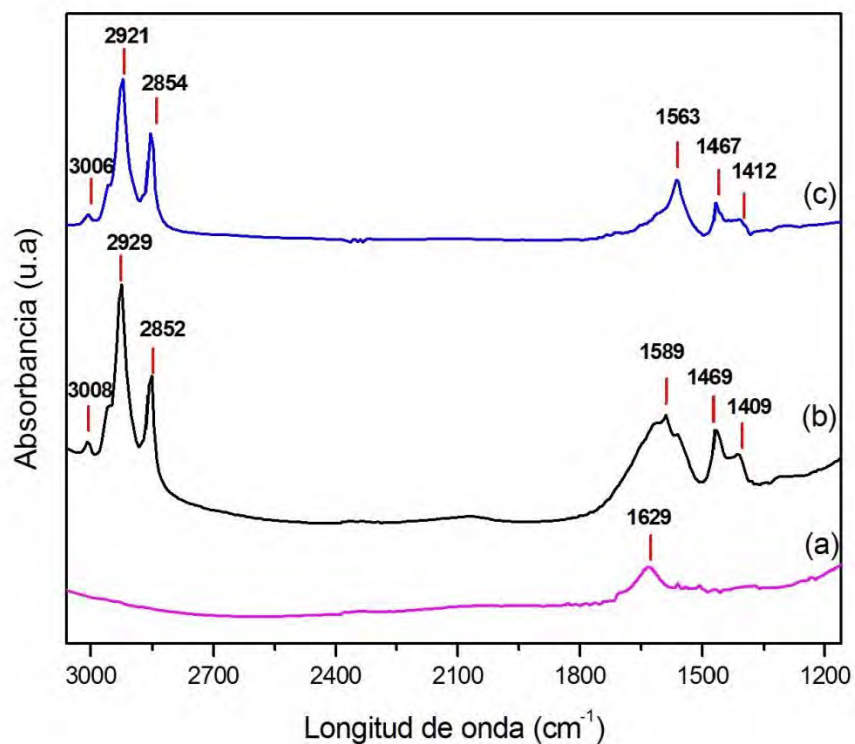


Figura III.17. Espectros (m-FTIR) de nanopartículas (a) Alúmina Comercial, (b) Alúmina modificada con ácido oleico (c) Alúmina modificada con ácido erúrico.

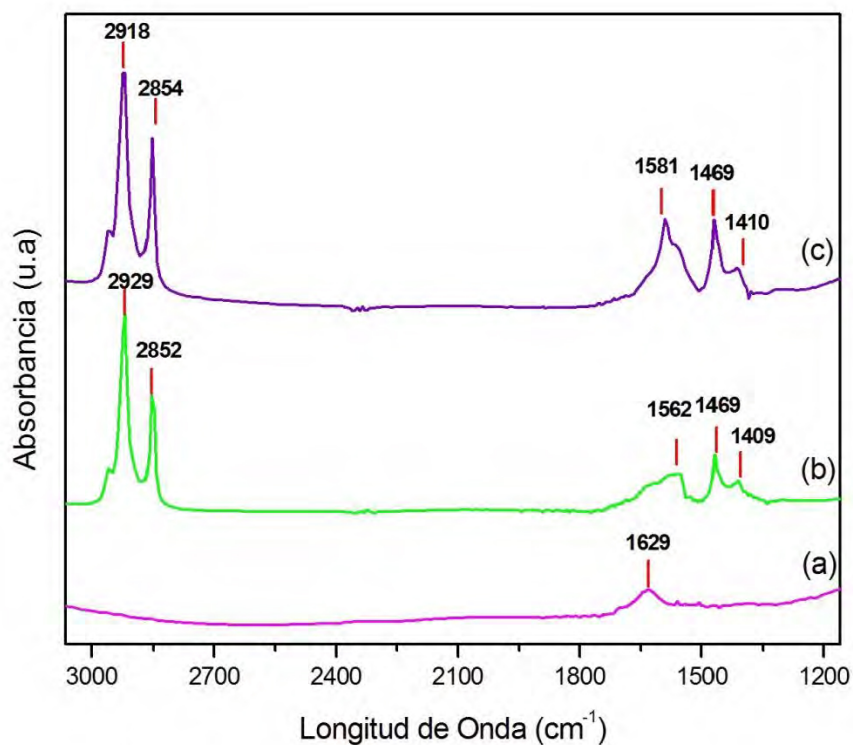


Figura III.18. Espectros (m-FTIR) de nanopartículas (a) Alúmina Comercial, (b) Alúmina modificada con ácido esteárico (c) Alúmina modificada con ácido palmítico.

Como se mencionó anteriormente y según las condiciones de reacción durante la finalización del método de modificación de las nanopartículas de alúmina, se llevaron a cabo intensos lavados de las nanopartículas con acetona y agua desionizada, por esta razón los resultados de FTIR obtenidos indican que no existe la presencia de ácidos carboxílicos puros físicamente adsorbidos en la superficie de las nanopartículas. Esto se confirmó, gracias a que la banda de tensión del ($\text{C}=\text{O} \sim 1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$), característica de estos ácidos carboxílicos puros, y que se encuentra ausente en los espectros FTIR de las nanopartículas de alúmina Figuras III.17 y 18. [Capelle 2003; Jen-Chieh 2006]. Confirmándose también este resultado como se mostrará en el siguiente apartado del estudio realizado por TGA.

En su lugar, en esta región de baja energía del espectro m-FTIR, aparecen dos nuevas bandas a ($1590 - 1410\text{ cm}^{-1}$) correspondientes a la tensión asimétrica y simétrica del ión carboxilato (ν_a y ν_s del COO^-) estando también presente la contribución del modo de deformación de $\delta_a(-\text{CH}_2-)$ de los grupos adyacentes al ión carboxilato (COO^- a 1470 cm^{-1}) [Capelle 2003; Jen-Chieh 2006]. Esta región es atribuida al ión carboxilato inmovilizado en la superficie de las nanopartículas de alúmina, este hecho ratificó que el nuevo complejo de carboxilato de aluminio entre ($\text{RCOO}^- - \text{Al}^{3+}$) había sido formado en la superficie de las nanopartículas.

En un estudio más profundo del tipo de enlace de coordinación creado entre el grupo carboxilato y el átomo de metal, en este caso Al^{3+} en la superficie de las nanopartículas, es conocido y está reportado en la literatura que la posición y separación entre las bandas de tensión simétrica (ν_s) y asimétrica (ν_a) del grupo carboxilato pueden ser de gran relevancia para determinar el modo de coordinación [Lu 2002; Capelle 2003; Okassa 2007]. El grupo carboxilato puede coordinarse de cuatro formas distintas Figura III.19 : iónica, monodentada, bidentada o unida a dos átomos metálicos mediante cada uno de sus dos átomos de oxígeno, formando un puente. [Lu 2002; Bronstein 2007]. Para variaciones en las frecuencias de vibración entorno a $\Delta = \nu_a - \nu_s > 200\text{ cm}^{-1}$, el modo de coordinación es mediante un ligando monodentado. Mientras que para variaciones en las frecuencias de vibración en torno a $\Delta < 110\text{ cm}^{-1}$ está relacionado con una coordinación bidentada. Siendo la coordinación de

tipo puente, para los casos en el que Δ frecuencias de vibración se encuentren entre 140 y 200 cm^{-1} .



Figura III.19 Modos de coordinación del carboxilato a la superficie de la nanopartícula.

Así, como se muestra en los FTIR de las nanopartículas modificadas, los nuevos picos localizados en la región de $(1590\text{--}1410\text{cm}^{-1})$ mostraron una diferencia entre bandas de $(180\text{--}150\text{ cm}^{-1})$ indicando que el complejo de coordinación creado entre $(\text{RCOO}^- - \text{Al}^{3+})$ en la superficie de las nanopartículas de γ -alúmina es principalmente bidentado tipo puente como muestra el esquema de la Figura III.19, para todas las nanopartículas de alúmina modificadas en esta investigación. [Persson 1998; Alexander 2001; Jen-Chieh 2006]

III.4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Consistentemente con los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja (FTIR), las trazas termogravimétricas (TGA) de las nanopartículas de γ -alúmina modificadas superficialmente de la Figura III.20 muestran que existe una buena interacción entre las sales de los diferentes ácidos carboxílicos llevados a estudio y la superficie de las nanopartículas alúmina, gracias a la presencia de un enlace de coordinación creado entre $(\text{RCOO}^- - \text{Al}^{3+})$.

El análisis termogravimétrico junto con los resultados obtenidos en la determinación de la superficie específica de las nanopartículas comerciales de alúmina por la técnica BET (150.4 m²/g), ayudó a determinar la densidad superficial de recubrimiento (molécula/nm²) de los compuestos de carboxilato anclados sobre la superficie de las nanopartículas. Las trazas de TGA de las nanopartículas de alúmina, se muestran a continuación en la siguiente Figura III.20. Asimismo, las temperaturas de transición y los correspondientes porcentajes de pérdida de peso se resumen en la Tabla III.7

En principio, las nanopartículas de alúmina sin ningún tratamiento superficial, muestran una pérdida de peso hasta los 900°C, entorno a un 9%, mayoritariamente a partir de los 600°C, por el comienzo del punto de ignición de las nanopartículas de γ - alúmina. [Khokhlova 2008].

Las trazas termogravimétricas de la Figura III.20 y comparando los resultados obtenidos con la traza termogravimetría TGA de las nanopartículas comerciales, se observan evidentes diferencias. En todos los casos, la estabilidad térmica de las nanopartículas de alúmina modificadas superficialmente muestran una única etapa de degradación con el correspondiente punto mínimo en la primera derivada, entorno a los (445– 462°C), dependiendo del ácido carboxílico de cadena hidrocarbonada C₁₆–C₂₂ anclado en la superficie de las nanopartículas. Asimismo, con respecto a la pérdida de peso porcentual (%) hasta los 900°C, como muestra la Figura III.20 están entorno al (9–22 %), dependiendo del ácido carboxílico anclado a la superficie de las nanopartículas.

Del mismo modo, el análisis termogravimétrico también proporcionó relevante información sobre la interacción entre el ácido carboxílico y las nanopartículas de γ - alúmina. La pérdida de peso con una única caída pronunciada a temperaturas entre 350–500°C , indicaron que existe una buena interacción entre las sales de los diferentes ácidos carboxílicos con la superficie de las nanopartículas alúmina [Capelle 2003] .

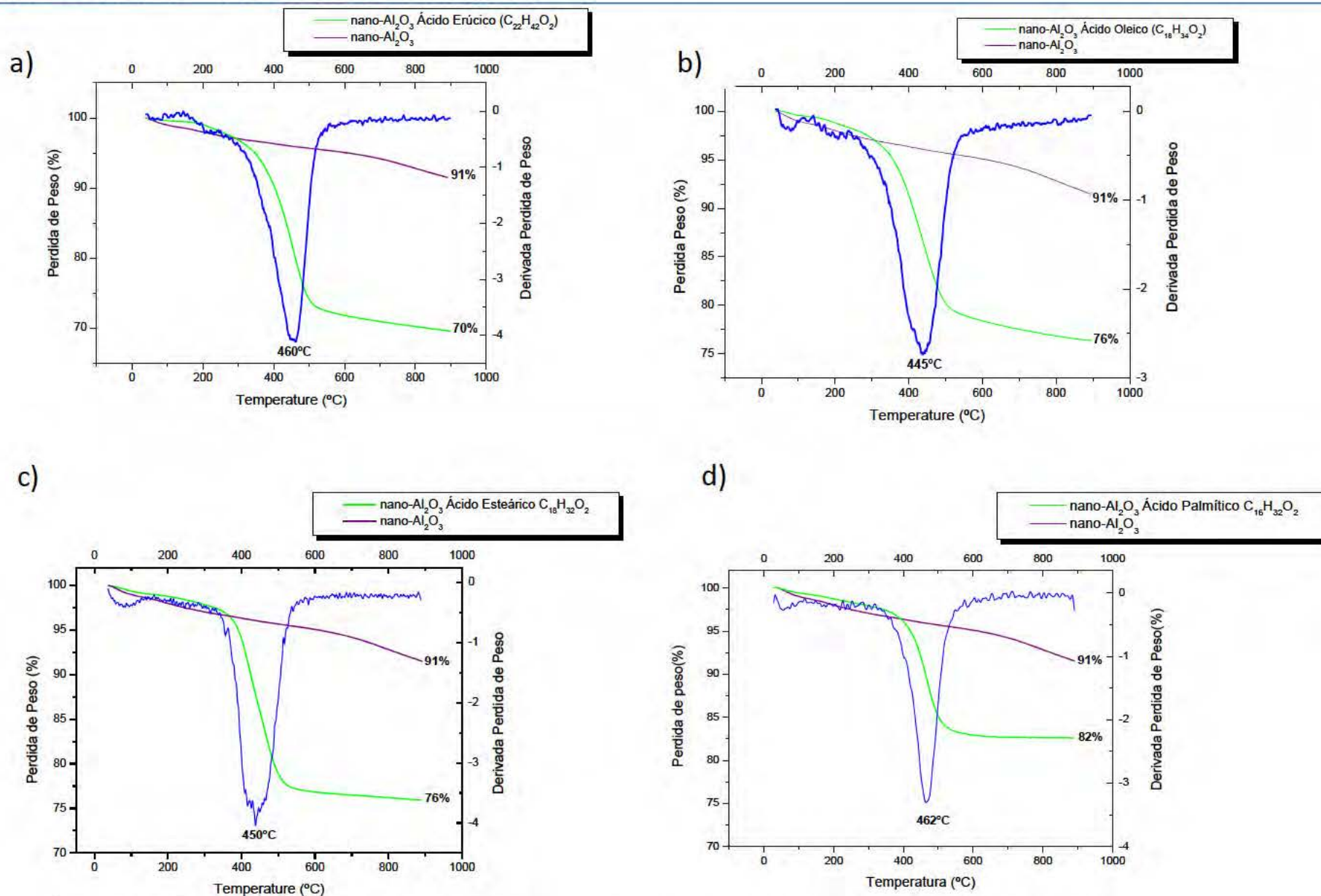


Figura III.20 Trazas de TGA de las nanopartículas de alúmina modificadas superficialmente. a) erúico, b) oleico, c) estearico y d) palmítico.

Esta afirmación obedece a que en ningún caso existen etapas múltiples de degradación. Estas múltiples etapas están asociadas a perfiles de descomposición térmica, por una parte, de los ácidos carboxílicos puros a temperaturas entorno los (300–350 °C) y por otra, a moléculas de las sales de carboxilato fisisorbido, no enlazado directamente a la superficie sólida, debido a la ausencia de un enlace químico [Capelle 2003; Zhang 2006]. Asimismo, este resultado también fue confirmado con anterioridad en los resultados de FTIR, en todas las muestras de las nanopartículas modificadas.

Esta buena estabilidad térmica tanto de las nanopartículas de alúmina y en gran medida de las nanopartículas modificadas químicamente con los diferentes ácidos orgánicos, estableció claramente a que las elevadas temperaturas utilizadas durante el procesado entorno los 350–360°C en el proceso de mezcla en fundido de los nanocomposites por extrusión-inyección, en ningún caso se va a iniciar la degradación termoxidativa de las nanopartículas modificadas. Por otro lado, con los resultados obtenidos conjuntamente en las técnicas de caracterización FTIR, BET y TGA, se realizó el estudio y el cálculo teórico de la densidad superficial de recubrimiento (molécula/nm²) de los compuestos de carboxilato anclados covalentemente sobre la superficie de las nanopartículas, como muestra la siguiente Tabla III.7.

Así se confirmó definitivamente que las moléculas de ácido carboxílico se habían anclado covalentemente con los átomos de aluminio de las nanopartículas de alúmina, predominantemente a través de un complejo de coordinación ($\text{RCOO}^- - \text{Al}^{3+}$) bidentado tipo puente, formando esencialmente una monocapa, con una densidad superficial entre 1.5 y 3.1 (molécula/nm²). Estos resultados se encuentran en concordancia con diferentes valores publicados en la literatura [Capelle 2003], [Roonsasi 2009], [Nianqiang 2004] de la óptima densidad de empaquetamiento de los carboxílatos en la superficie de las nanopartículas.

Tabla III.7. Resumen de resultados TGA. Estudio y cálculo teórico de la densidad superficial de recubrimiento (molécula/nm²)

Nanopartículas	DTG (°C)	Perdida Peso (%)	Δ Perdida Peso (%)	Densidad Superficial (molécula/nm ²)
Al ₂ O ₃	–	91	–	–
Al ₂ O ₃ /ácido oleico	445	76	15	2.5
Al ₂ O ₃ / ácido esteárico	450	76	15	2.5
Al ₂ O ₃ / ácido palmítico	462	82	9	1.5
Al ₂ O ₃ / ácido erúico	460	70	21	3.1

III.4.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS.

Las suspensiones coloidales de nanopartículas modificadas superficialmente se caracterizaron al igual que las nanopartículas de alúmina comerciales, utilizando la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Previamente a su caracterización el procedimiento de dispersión realizado a las disoluciones fue de un mínimo de 1 hora de agitación mecánica vigorosa, y 15 minutos en un baño de ultrasonidos.

Los resultados de las dispersiones se realizaron en disolventes no polares como tolueno, ya que cabe destacar que la alúmina modificada con ácidos carboxílicos da como resultado suspensiones estables únicamente en disolventes no polares [Jen-Chieh 2006]. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla III.8.

Tabla III.8. Resumen de resultados a partir de datos DLS.

Nanopartículas	Temperatura (°C)	Alúmina (%)	Color Disolución	Resultados ZS (Volumen)
Al ₂ O ₃ /ácido oleico	25	1%	blanco	180,3 nm (100%)
Al ₂ O ₃ /ácido esteárico	25	1%	blanco	190,4 nm (100%)
Al ₂ O ₃ /ácido palmítico	25	1%	blanco	162,7 nm (100%)
Al ₂ O ₃ /ácido erúico	25	1%	blanco	179,7 nm (100%)

En base al estudio ya realizado de Light scattering, Tabla III.8 se consideró que las partículas recubiertas con ácido carboxílico tienen un diámetro entorno a los 150–200 nm.

III.4.4. DENSIDAD SUPERFICIAL NANOPARTICULAS MODIFICADAS.

En este apartado se realizó el cálculo de la densidad de las nanopartículas para correlacionar las propiedades de los nanocomposites con y sin la presencia de estos modificadores en la superficie de las nanopartículas. En general y teniendo en cuenta que la densidad de las nanopartículas modificadas, no pueden ser iguales a la densidad de la alúmina pura. A partir de la expresión matemática de la ecuación III.3, de ρ_p [Mark 2007], para el cálculo de la densidad de partícula modificada superficialmente, se obtuvo, en base a estos estudios, las densidades superficiales de las partículas modificadas, donde se resumen a continuación en la siguiente Tabla III.9.

$$\rho_p = \frac{1 + \Delta\omega}{\rho_a^{-1} + \left(\frac{\Delta\omega}{\rho_{ac}}\right)}$$

Ecuación III.3 Densidad superficial de nanopartículas.

Donde:

$\Delta\omega$ es la pérdida de masa medida por TGA, (Tabla III.7) , ρ_a y ρ_{ac} son las densidades de la alúmina pura sin modificar ($4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y de los ácidos grasos respectivamente.

Tabla III.9. Densidades superficiales de nanopartículas modificadas y sin modificas.

Nanopartículas	Densidades superficiales Nanopartículas ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Al_2O_3	4
Al_2O_3 /ácido erúico	2.45
Al_2O_3 /ácido esteárico	2.69
Al_2O_3 /ácido oleico	2.75
Al_2O_3 /ácido palmítico	3.06

III.4.5. FASE CRISTALINA (DRX).

En las Figuras III.21,22 se muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas de alúmina y las nanopartículas modificadas con los diferentes ácidos carboxílicos, una vez que han sido sometidos al protocolo de preparación descrito en el Capítulo II anterior.

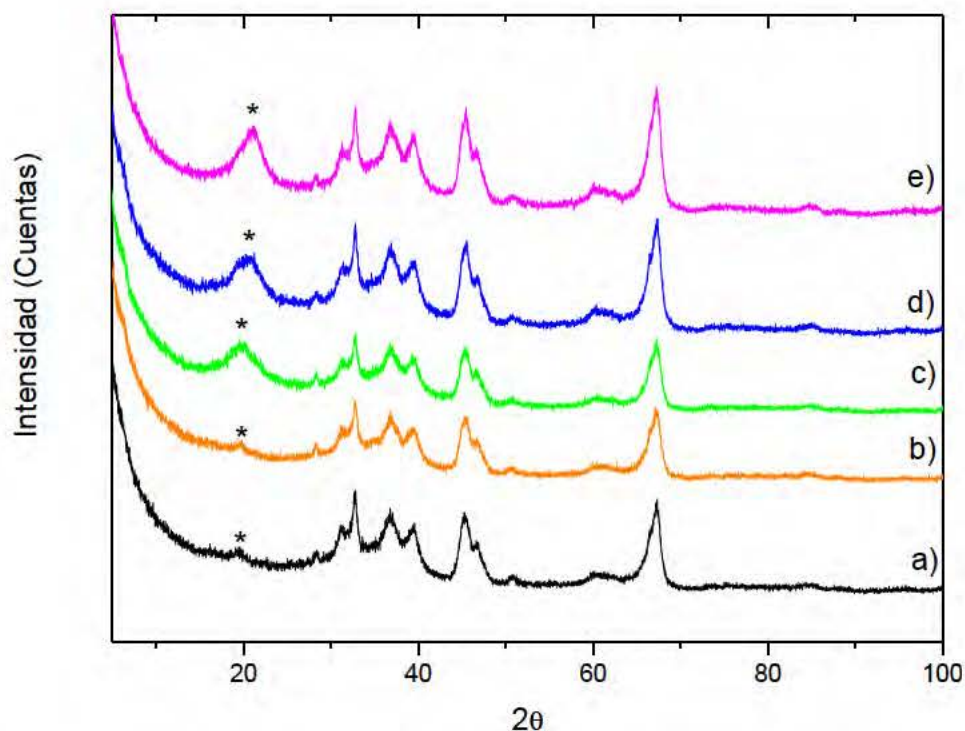


Figura III.21 Difracción Rayos X de nanopartículas alúmina modificadas superficialmente a) Alúmina comercial y modificada con b) ácido oleico c) ácido erúico, d) ácido esteárico y e) ácido palmítico.

Las reflexiones observadas en las nanopartículas de alúmina comerciales (Figura III.21,a), como se indicó anteriormente, se combina entre la fase cristalina gamma de la alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 29-063) y la fase cristalina delta $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0425), siendo esta proporción del 70/30 % como menciona en su ficha técnica el proveedor Sigma Aldrich Co.

En el caso de las nanopartículas de alúmina ya tratadas superficialmente con los diferentes ácidos carboxílicos de la Figura III.21, se observa con claridad que existe una única variación en la intensidad del pico de difracción cercano a 20° , cuando las nanopartículas han sido tratadas con ácido palmítico, esteárico y erúico como ilustra la Figura III.21 c,d,e. Este hecho ha sido ya observado por diferentes autores en la modificación de partículas inorgánicas con diferentes ácidos grasos [Robinet 2003; Brassard 2012; Chakradhar 2012]. Para explicar estas observaciones, se debe tener en

cuenta la naturaleza y estructura química de los agentes de tratamiento superficial, utilizados en este estudio. Este hecho satisface que las nanopartículas recubiertas con los ácidos carboxílicos (palmítico, esteárico y erúico) y gracias a la conformación y empaquetamiento que pueden adoptar sus cadenas hidrocarbonadas [Inoue 1987],[Robinet 2003][Suzuki 1988; Kaneko 1996] en la superficie de las nanopartículas, pueden llegar a inducir un proceso de cristalización por orientación de las cadenas. Sin embargo, como se observa en las Figura III.22, para el caso de las nanopartículas recubiertas con de ácido oleico, aun existiendo el mismo tipo de unión química sobre las nanopartículas de alúmina, comprobado también mediante las técnicas de caracterización por FTIR y TGA, en su conformación más estable, no se alcanza una cristalización de este agente de tratamiento superficial en la superficie de las nanopartículas. En el rango de 5 a 30°, como se ilustra en la siguiente Figura III.22, se observa como el pico de difracción entorno a 20° se desplaza hacia ángulos ligeramente menores, en el caso del ácido esteárico (C₁₈) y ácido erúico (C₂₂) con respecto al difractograma ácido palmítico (C₁₆).

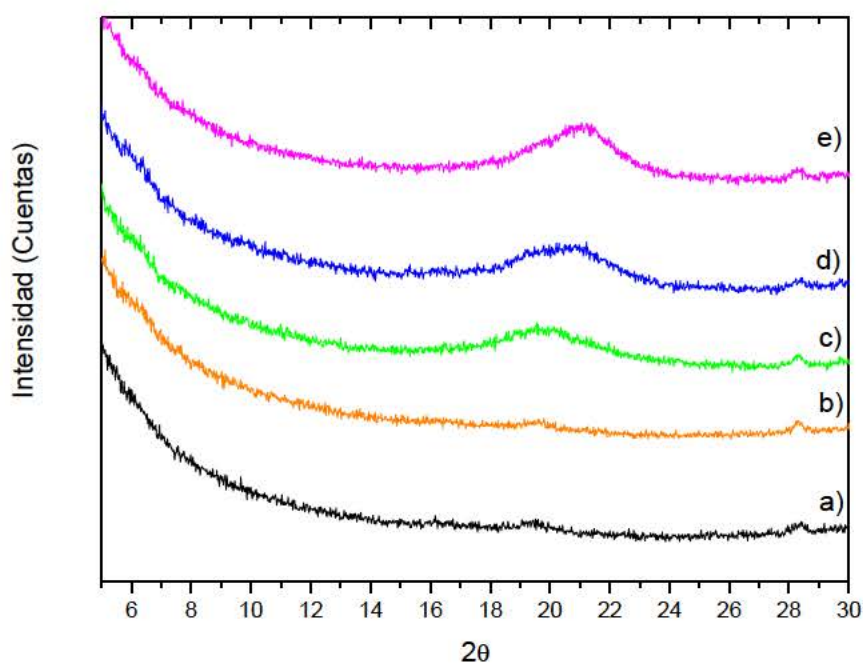


Figura III.22 Difracción Rayos X ($2\theta=5-30^\circ$) de nanopartículas a) alúmina comercial y nanopartículas modificadas con b) ácido oleico c) ácido erúico, d) ácido esteárico y e) ácido palmítico.

Este ligero desplazamiento puede verse afectado como ya ha sido estudiado con anterioridad [Robinet 2003], en el estudio por DRX de cobre y zinc modificados con ácido palmítico, esteárico, oleico y

linoneico, observándose que al aumentar la longitud de cadena hidrocarbonada de los ácidos carboxílicos, el pico de difracción se desplaza ligeramente a ángulos más bajos.

En nuestro trabajo, como se observa en la Figura III.22, las nanopartículas alúmina modificadas pasan de tener un número de carbonos en su estructura química de (C_{16} a C_{22}) donde en el caso del ácido palmítico el pico de difracción se sitúa a 21.37° , mientras que para el caso del ácido erúxico (mayor número de C), el pico de difracción es de 19.67° . Como consecuencia de ello, la anchura del pico de difracción también es ligeramente mayor cuando el número de carbonos en la estructura química aumenta.

Por último, cabe destacar en vista a los resultados obtenidos y a los datos bibliográficos obtenidos por DRX, que la presencia de un doble enlace en la cadena carbonada de los agentes de recubrimiento de las nanopartículas en el caso del ácido erúxico y oleico no parece tener ningún impacto significativo en los espectros de difracción de rayos X de las nanopartículas.

III.4.6. PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN LAS NANOPARTICULAS (DSC).

En la siguiente Figura III.23 se ilustran los termogramas realizados por DSC de las nanopartículas de alúmina modificadas con los diferentes ácidos carboxílicos. Estos se realizaron en condiciones dinámicas, con un barrido de calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y de enfriamiento a $-10^\circ\text{C}/\text{min}$. (Determinación de la transición en el segundo barrido dinámico).

A temperaturas entorno los $120\text{--}150^\circ\text{C}$ aparecen uno o dos picos asociados a la temperatura de fusión de la fase cristalina de los ácidos de cadena larga (palmítico, esteárico, erúxico) anclados a la superficie de las nanopartículas. Esta transición aparece desplazada más de 100°C con respecto a la transición detectada para los ácidos puros. ($10\text{--}70^\circ\text{C}$). Estos resultados confirman tanto los datos de FTIR y TGA, donde no aparece la existencia de ácido puro fisisorbido en la superficie de las nanopartículas, así, se confirmó que existe un proceso de cristalinidad de los ácidos carboxílicos que también confirman los resultados de DRX.

El proceso de cristalización de los ácidos carboxílicos (palmítico, esteárico, erucico) en nanopartículas no ha sido estudiado en profundidad por la técnica de DSC, hasta la fecha. En la literatura, la posibilidad de que los ácidos anclados en la superficie de las nanopartículas presenten un proceso de

cristalización, está favorecida por la existencia de un alto grado de regularidad estructural de las cadenas hidrocarbonadas sobre la superficie de nanopartículas. En el Capítulo V, de este trabajo, se explicará con más detalle la cristalinidad de estos ácidos en la superficie de las nanopartículas y cómo afecta claramente a las propiedades físicas y mecánicas de los nanocomposites llevados a estudio.

En la Figura III.23, se observa como las nanopartículas de alúmina modificadas con ácido palmítico y erúcico, presentan dos claras endotermas a 126 ° C y 147 ° C. Mientras que para el caso de ácido esteárico existe una sola endotérma a 125 ° C. Es de destacar que la entalpía total asociada a estas endotermas son respectivamente de (6 J/g de ácido palmítico) y (3 J/g para erúcico y esteárico) y que estos valores son extremadamente bajos en comparación con las entalpías de fusión de las sustancias puras (ver Capítulo III, (Tabla III, 6), y teniendo en cuenta la cantidad de ácido respecto a la alúmina, estos valores dan a entender que no todo el ácido de la superficie está ordenado. Sin embargo es interesante observar que las temperaturas de las endotermas, están desplazadas en torno a 50°C a temperaturas superiores con respecto a los puntos de fusión de las sustancias puras.

No obstante, también es interesante observar como los termogramas de la Figura.III.23b nanopartículas con ácido oleico no presentan ningún pico de fusión a ninguna temperatura. Estos resultados podrían confirmar que los ácidos grasos de cadena larga pueden formar nanocristales sobre la superficie de las nanopartículas de alúmina a excepción del ácido oleico Figura III.23a. Los resultados obtenidos se resumen a continuación en la siguiente Tabla III.10.

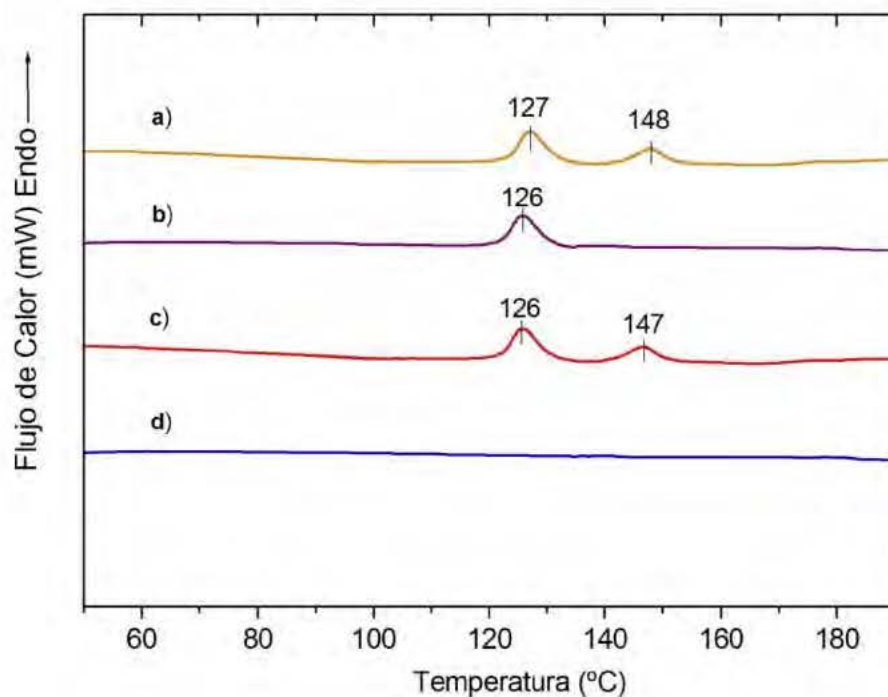


Figura III.23, Termogramas de DSC nanopartículas modificadas superficialmente con ácidos a)erúxico b)esteárico, c)palmítico d)Oleico

Tabla III.10. Datos de ΔH (J/g) y Temperaturas de fusión de los ácidos carboxílicos anclados a la superficie de las nanopartículas.

Nanopartículas	Tf ₁ (°C)	Tf ₂ (°C)	Ácido en nanopartículas ΔH_f (J/g)
Al ₂ O ₃	–	–	–
Al ₂ O ₃ / ácido palmítico	126	147	6
Al ₂ O ₃ / ácido esteárico	126	–	3.03
Al ₂ O ₃ / ácido oleico	–	–	–
Al ₂ O ₃ / ácido erúxico	127	148	3.35

III.4.7. PROCESOS DE CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN NANOCOMPOSITES (DSC).

Para el estudio de los procesos de cristalización y fusión de los ácidos carboxílicos anclados a la superficie de las nanopartículas en presencia de la matriz de polisulfona PSF, fueron preparados nanocomposites al 50% en peso, de nanopartículas modificadas superficialmente con ácidos (palmítico, erúcico, esteárico y oleico) como muestra la Figura III.24. En el Capítulo VI, de esta memoria se estudiará con mayor detalle, cómo estos procesos de cristalización afectan claramente, a las propiedades físicas y mecánicas de los nanocomposites llevados a estudio,

Los nanocomposites preparados por un método en disolución con N-metilpirrolidona y después de un proceso exhaustivo de secado al vacío, el film sólido fue termoconformado en la máquina de platos calientes para eliminar cualquier rastro de disolvente restante, para poder realizar las mediciones de DSC que se muestran a continuación.

En la Figura III.24, los termogramas de DSC, llamativamente demostraron que al disminuir la temperatura a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dos claros picos endotérmicos aparecen en los nanocomposites de erúcico y esteárico apareciendo a temperaturas de $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $176\text{ }^{\circ}\text{C}$, antes de la transición vítrea del polímero., Siendo estas transiciones $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo de la temperatura de transición vítrea de la matriz de PSF. Sin embargo, en el caso de los nanocomposites con Al_2O_3 / ácido palmítico aparece un pequeño pico endotérmico a 172°C antes de T_g de la matriz de PSF, y por encima de la T_g de la matriz, a $193\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el caso del sistema ácido oleico no presenta ningún pico de fusión en el rango de temperatura medidos. Las temperaturas de los picos endotérmicos en el nanocompuesto son alrededor de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de las temperaturas, encontradas únicamente en las nanopartículas modificadas superficialmente y este hecho lo más probablemente puede ser debido a una fuerte reducción de entrópica asociadas a la presencia de la matriz de polisulfona. Pero lo importante es que incluso en presencia de la matriz polimérica de PSF, las monocapas de ácido carboxílico en el caso de palmítico, erúcico y esteárico se cristalizan y funden a temperaturas muy cercanas a la temperatura de transición vítrea de la matriz. Por lo tanto, se confirmó la existencia de una región interfacial sólida que puede ser formada durante el enfriamiento de los nanocompuestos en el caso del ácido erúcico palmítico y esteárico y no para el caso del ácido oleico.

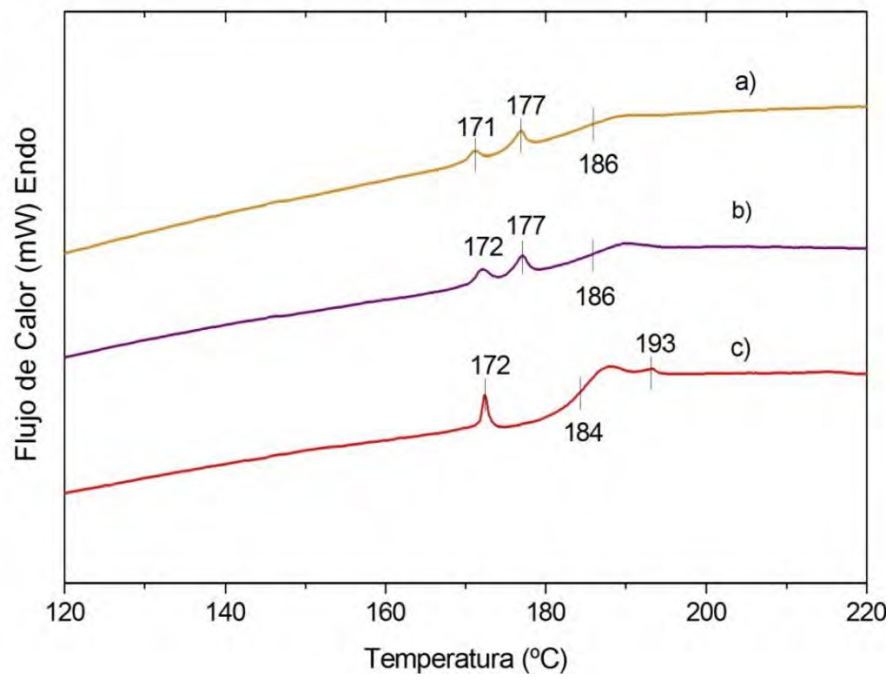


Figura III.24 DSC termogramas 50% peso nanopartículas en nanocomposites con recubrimientos superficiales a)Erúxico, b)Esteárico c) Palmítico .

CAPÍTULO 4

Estudio de dispersión,
Procesado de nanocomposites

IV.1 ESTUDIO REOLOGICO PSF/ Al_2O_3 (REOLOGIA CAPILAR).

El estudio reológico de la matriz de polisulfona comercial, la matriz de polisulfona ya extruida y los nanocomposites PSF/ Al_2O_3 con un contenido de nanopartículas del 1, 3 y 5 % en peso, se realizaron en un intervalo de velocidad de cizalla comprendido entre $100\text{--}3000\text{ s}^{-1}$ (rango máximo permitido, reómetro RH7 para este material) a una temperatura de 320°C , tal y como se ilustra en la siguiente Figura IV.1.

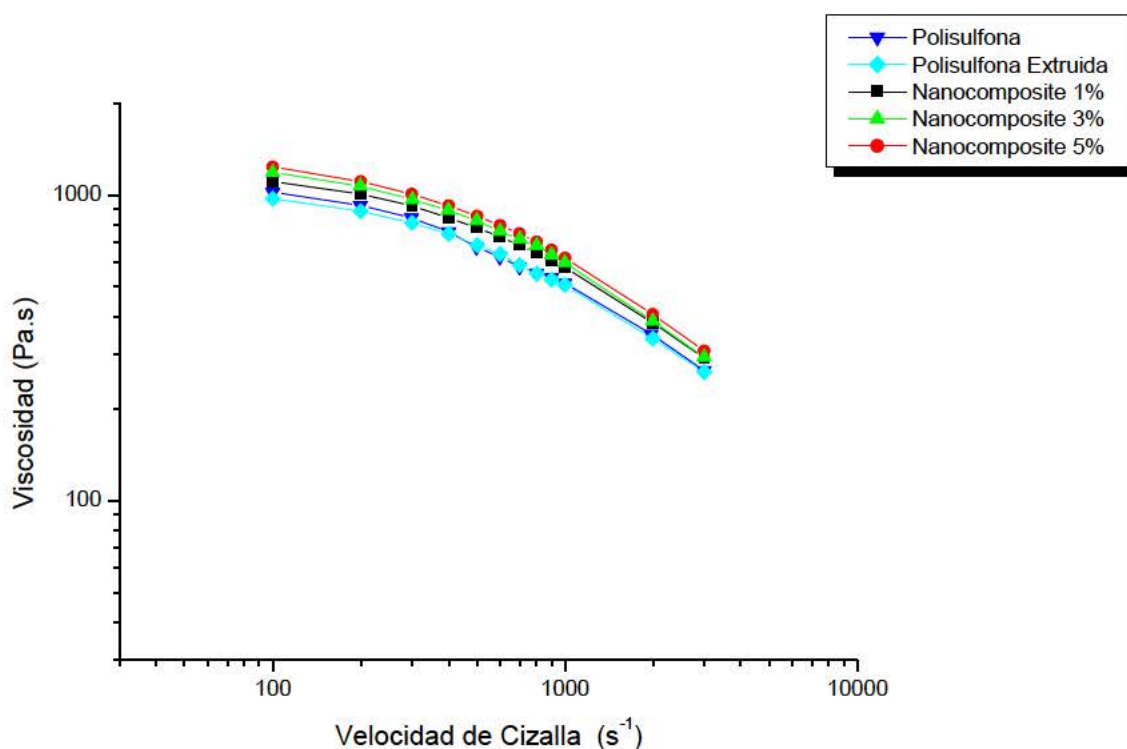


Figura. IV.1. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla para la matriz de polisulfona virgen, extruida y nanocomposites alúmina del 1,3 y 5% a 320°C .

Es conocido que los polímeros termoplásticos [Liang 1999; Wu 2004; Dazhu 2005; Aalaie 2007] a los que se les incorporan nanorefuerzos inorgánicos al polímero fundido resulta en un aumento ligero de la viscosidad. Este ligero incremento acusado es debido a que las cadenas de polímero se encuentran más restringidas para orientarse en la dirección de flujo por incorporar nanopartículas a la mezcla, siendo las interacciones entre partícula-partícula la causa que lidera el aumento de viscosidad en el

polímero fundido. No obstante, estos aumentos cuantitativos siempre dependen de la naturaleza del polímero y del nanorefuerzo llevados a estudio.

La Figura IV.1 muestra la representación del comportamiento reológico que exhibe la matriz de polisulfona con la incorporación de nanopartículas de Al_2O_3 del 1 al 5% sin ningún tipo modificación superficial. En este sentido, se observa que la viscosidad de la polisulfona y los nanocomposites exhiben un comportamiento pseudoplástico no-newtoniano muy similar.

El incremento observado en la viscosidad en fundido del material al incluir nanopartículas de alúmina, puede ser debido a que las macromoléculas de polímero se ven más restringidas para orientarse en la dirección de flujo por incorporar nanopartículas a la mezcla, siendo las interacciones entre partícula-partícula la causa que lidera el aumento de viscosidad en el polímero fundido, siendo este incremento más acusado a bajas velocidades de cizalla. No obstante, se manifiesta que no existen cambios ni diferencias significativas en la viscosidad de la matriz de polisulfona comercial y extruida, interpretando que la extrusión no altera el comportamiento reológico de la matriz en los nanocomposites, y que los cambios detectados son más bien debidos a las interacciones matriz-nanorefuerzo..

Para el estudio del comportamiento pseudoplástico no-newtoniano observado y siendo similar tanto en el caso de la matriz de polisulfona como para los nanocomposites PSF/ Al_2O_3 , se procedió a su estudio mediante la ley de potencias o modelo de Ostwald- Waele [Ostwald 1925; Ostwald 1926]. En este modelo la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla en escala doblemente logarítmica se aproxima a una línea recta en un intervalo determinado de velocidad. Que viene dado por la siguiente ecuación IV.1:

$$\tau = k\gamma^n \text{ (o en otros términos } \eta = k(\dot{\gamma})^{n-1}\text{)},$$

Ecuación IV. Modelo de Ostwald- Waele [Ostwald 1925; Ostwald 1926].

Donde: τ el esfuerzo de cizalla, k , es el índice de consistencia del fluido, γ es la velocidad de cizalla, y n es el índice de la ley de potencias. Este índice indica la sensibilidad de la viscosidad frente a la variación de la velocidad de cizalla. Parámetro importante para el estudio comparativo del

comportamiento reológico de la matriz de polisulfona y los nanocomposites. El valor de n determina el grado de pseudoplasticidad. Teniendo un rango de valores entre (0-1); cuanto menor es este índice n , la viscosidad varía más con la velocidad, sin embargo, cuanto más se aproxime a valores próximos 1 tendrá un comportamiento más newtoniano, es decir la viscosidad apenas varía con la velocidad.

Esta ley general, aun teniendo algunas restricciones, debido a que no se cumple para velocidades de cizalla que tienden a cero o a infinito, es el modelo más ampliamente utilizado para el estudio del comportamiento pseudoplástico en polímeros. Para este estudio del comportamiento pseudoplástico a partir de la ley de potencias, se compararon los valores de n (índice de ley de potencias) y K (índice de consistencia del fluido) para todos los materiales llevados a estudio en reometría capilar, como se ilustra en la Figura IV.2 y Tabla IV.I.

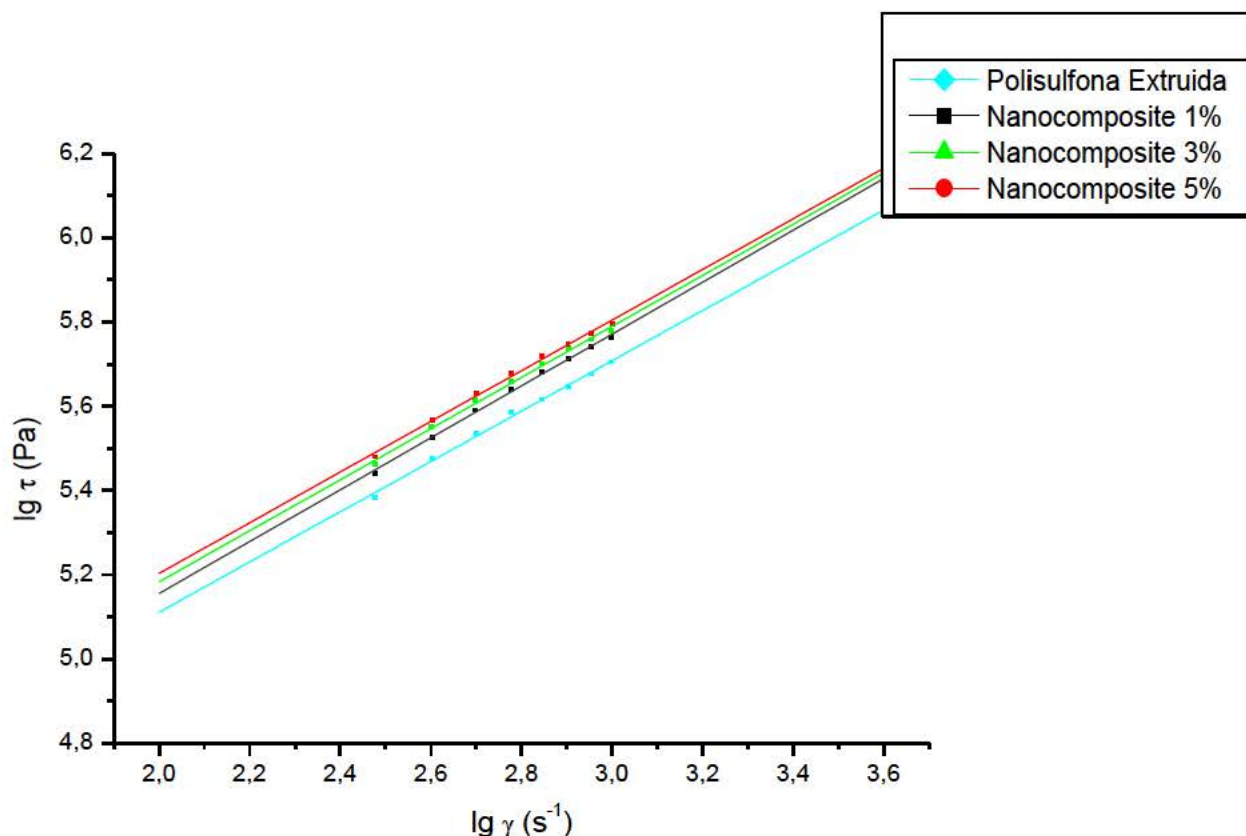


Figura IV. 2. Relación del \lg tensión de cizalla vs \lg de la velocidad de cizalla de matriz de polisulfona extruida y nanocomposites alúmina del 1,3 y 5% a 320°C. (Puntos son datos experimentales, y la línea el ajuste lineal)

Tabla IV. 1. Índices Comportamiento no-Newtoniano Polisulfona y nanocomposites.

Muestra	Índice No-Newtoniano (n)	Índice Consistencia ($K = \text{Pa.s}^n$)
Polisulfona Extruida	$0,59 \pm 0,01$	$8260,4 \pm 1,09$
Nanocomposite 1 %	$0,60 \pm 0,01$	$8394,6 \pm 1,09$
Nanocomposite 3 %	$0,60 \pm 0,01$	$9332,5 \pm 1,09$
Nanocomposite 5 %	$0,60 \pm 0,01$	$10000,0 \pm 1,09$

Comparando los datos reológicos de la Tabla IV.1, se observa que el valor del índice n prácticamente no está afectado con la incorporación de alúmina a la matriz polimérica. Pudiendo concluir a la vista de los resultados experimentales que tanto la matriz de polisulfona y los nanocomposites, tienen un comportamiento pseudoplastico equiparable con valores de n para la matriz de polisulfona y para los nanocomposites de alúmina de $0,60 \pm 0,01$, dentro del intervalo conocido para polímeros fundidos que está entre 0,2–0,8 [Springer 1999].

La constante k (índice de consistencia del material), no obstante, al incluir nanopartículas de alúmina a la matriz de polisulfona muestra un claro incremento. La consistencia del material es una propiedad del material relacionada con una mayor cohesión y rigidez en su estructura. Para el nanocomposite con un 5% de Al_2O_3 se incrementa su valor en casi 17%, comparado con la matriz de PSF sin refuerzo.

IV.2. ESTUDIO REOLOGICO PSF/ Al_2O_3 (REOLOGIA ROTACIONAL).

En las figuras IV. 3–4 se han representado las curvas de viscosidad compleja η^* y modulo de almacenamiento en cizalla, G' para la matriz de PSF y los nanocomposites PSF/ Al_2O_3 determinadas mediante ensayos realizados a 290°C en un reómetro rotacional en el rango de frecuencias angulares entre 0,1–100rad/s. En este estudio, tal y como se muestran en las Figuras IV.3 (a,b) se observa a la vista de los datos experimentales obtenidos que existe un ligero aumento en el módulo de almacenamiento de cizalla G' al igual que en la viscosidad compleja η^* , con la incorporación de nanopartículas a la matriz de PSF, mostrando así que el sistema mantiene relativamente una buena dispersión de nanopartículas en la matriz.

Es conocido en el estudio de partículas inorgánicas tales como ZnO, SiO₂, CaCO₃ [Lim 2007; Karamipour 2011; Majid 2011] incorporadas en diversas matrices termoplásticas poliméricas, que para el caso de la viscosidad compleja del polímero η^* al igual que para el módulo de almacenamiento de cizalla G' producen ligeros aumentos indicativo de una mejora de las propiedades reológicas debido a una adecuada dispersión del nanorrefuerzo en el material polímero de origen.

Consistentemente con los datos de viscosidad compleja η^* , que se muestra en la Figura IV.4 los resultados del módulo de almacenamiento G' (Fig. IV.3 a) para los nanocomposites muestran un ligero y gradual incremento en sus valores con el progresivo aumento del contenido de nanopartículas desde 1 al 5% peso, a todas las frecuencias, aunque este suave incremento en el módulo G' es significativo, en particular, en el régimen de bajas frecuencias. Asimismo, tal y como se muestra en la Figura IV.3, en el intervalo de bajas frecuencias los valores de la pendiente de G' disminuye ligeramente al aumentar el contenido de alúmina en el polímero. Para el caso de la matriz de polisulfona los valores finales de la pendiente es 1.75 mientras que para el nanocomposite con un 5% de alúmina, la pendiente disminuye hasta valores cercanos a 1.47.

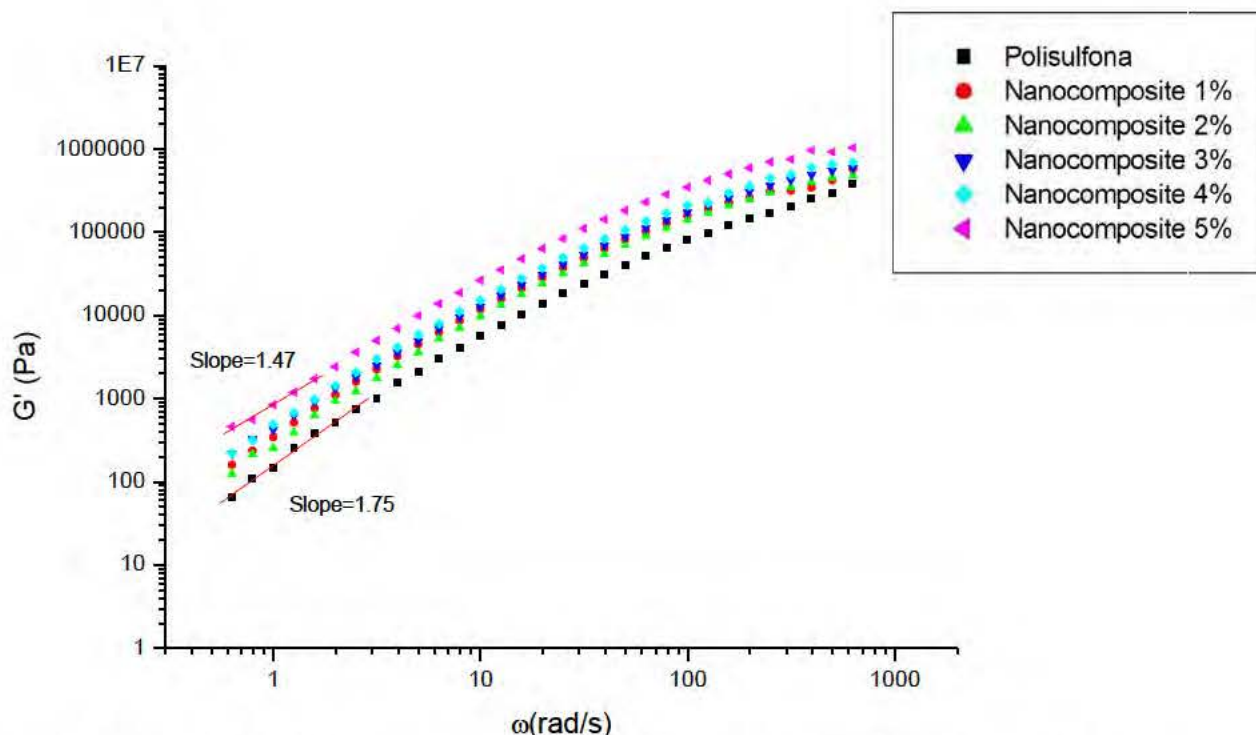


Fig. IV.3a. Módulo de almacenamiento G' medido a 290 °C para Polisulfona y PSF/Al₂O₃ nanocomposites del 1 al 5% en peso.

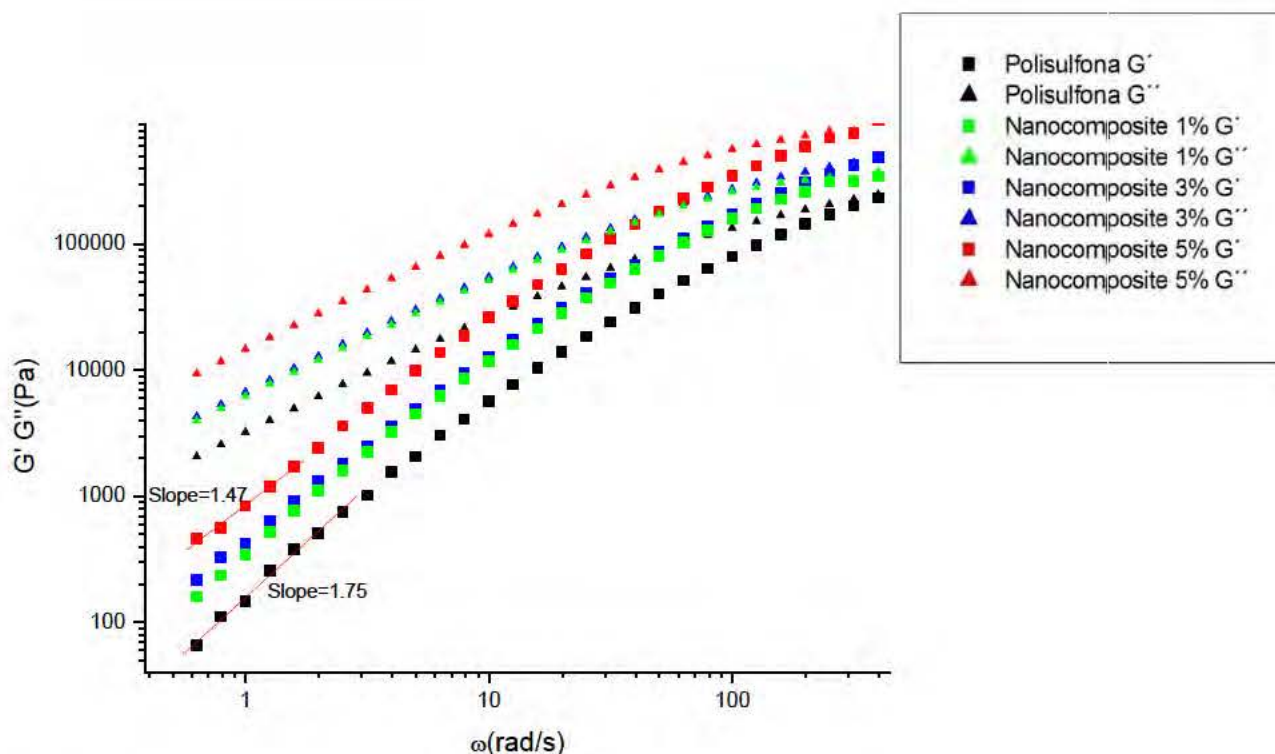


Fig. II.3b. Módulo de almacenamiento G' y de pérdida G'' medido a 290 °C para polisulfona y PSF/ Al_2O_3 nanocomposites del 1 al 5% en peso.

Como muestra la siguiente Figura IV.4, la viscosidad compleja exhibe un claro y pronunciado aumento a bajas frecuencias con la incorporación de alúmina en el polímero (PSF). Asimismo la viscosidad compleja para el polímero puro y los nanocomposites, muestran una dependencia del comportamiento newtoniano con un claro plato a medias frecuencias en el intervalo de medida de bajas frecuencias angulares. El efecto de la dispersión de nanopartículas en la viscosidad compleja ha sido claramente identificado por estudios científicos realizados hasta la fecha [Springer 1999; T 2008]. El aumento relativo de la viscosidad en nanocomposites poliméricos muestra un incremento progresivo en función del contenido de nanopartículas. Generalmente, siendo este grado de incremento dependiente del contenido, tamaño, aspecto y rigidez del nanorefuerto.

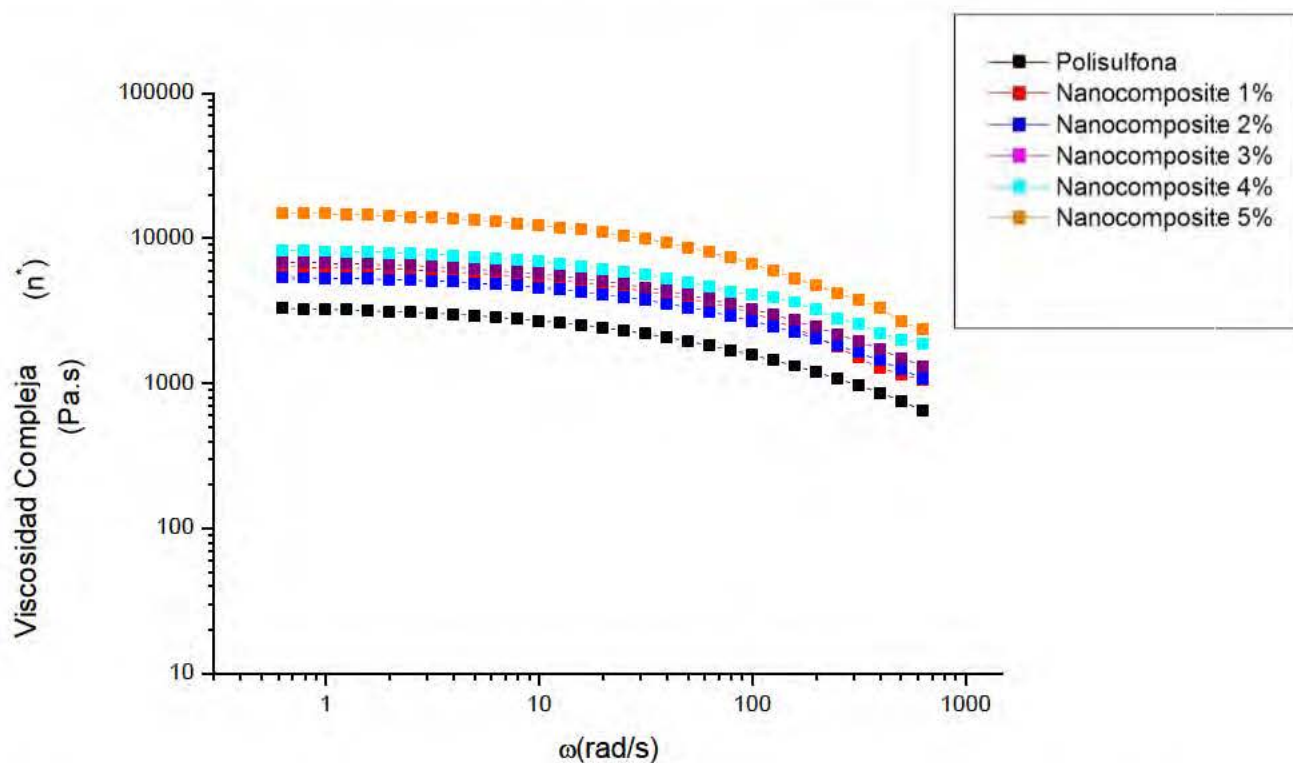


Fig. IV.4. Viscosidad Compleja η^* medida a 290 C para polisulfona y PSF/ Al_2O_3 nanocomposites del 1 al 5% en peso.

Observando que la inclusión de nanopartículas en la matriz, si afecta a la viscosidad compleja y este comportamiento es más acusado para el nanocomposite de mayor composición. Cuanto más elevado es el contenido de alúmina en la matriz de PSF, el movimiento de las cadenas de polímero está más restringido para que estas se orienten en la dirección de flujo. Este comportamiento refleja en primer lugar, que la inclusión de nanopartículas de alúmina sin modificar no introduce volumen libre en la matriz, y en segundo lugar que las interacciones entálpicas matriz-polímero de naturaleza desfavorable, no impide que exista una “mala” adhesión interfacial evitando una disminución en ambos módulos G' y G'' , evidenciándose incluso un aumento importante no sólo en G' si no también G'' , además de un aumento considerable de la viscosidad compleja con el aumento del refuerzo en la matriz.

IV.3. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO MATRIZ DE POLISULFONA. MICRO-EXTRUSION.

El estudio reológico realizado con ayuda de un equipo de micro-extrusión de laboratorio Haake Minilab II (Thermo), permitió caracterizar la viscosidad aparente (Pa.s) de la matriz de polisulfona y todos los nanocomposites desarrollados en este proyecto de investigación, es decir, con alúmina modificada y sin modificar.

Estos ensayos de reología tan característicos, realizados en un equipo de extrusión en discontinuo, son especialmente interesantes para conocer el comportamiento reológico de polímeros durante los procesos de transformación en continuo, siendo al menos una aproximación beneficiosa en el conocimiento del comportamiento reológico de los nuevos nanocomposites desarrollados en este trabajo de investigación, teniendo en cuenta que los valores de viscosidad obtenidos mediante este equipo de micro-extrusión son meramente valores comparativos de los parámetros de procesado y no valores absolutos de viscosidad de estos materiales [Barbour 1997; Seungrok Kim 2000; Moghaddam 2009] .Para alcanzar las mejores condiciones de procesabilidad tanto de la matriz de polisulfona (PSF) y los distintos nanocomposites de (PSF/ Al_2O_3) en el equipo de micro-extrusión Haake Minilab II (Thermo), se tuvieron en cuenta varios parámetros determinantes: temperatura de procesado de la mezcla a estudio, tiempo de residencia dentro de la cámara de mezcla y velocidad de rotación de los husillos.

IV.3.1 VISCOSIDAD EN FUNDIDO DE MATRIZ DE POLISULFONA.

En primer lugar, se optimizaron los parámetros de procesado de la matriz de (PSF). Tal y como se muestra en la siguiente Tabla IV.2, se realizó un estudio comparativo del procesado de la matriz de PSF en un amplio rango de temperaturas desde 340 a 400°C. Manteniendo inicialmente fijados tanto el tiempo de residencia y la velocidad de rotación de los husillos (rpm).

El tiempo de residencia, se estableció en diez minutos. Tiempo óptimo para la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica [Chuai 2003; Yudin 2005] y no alcanzar el comienzo de la degradación en la mezcla. Mientras que en el caso del parámetro de velocidad de rotación de los husillos, los valores fueron comprendidos entre el mínimo y máximo permitidos por las especificaciones del equipo desde 20 a 150 rpm, para este tipo de material polimérico.

Tabla IV.2 Estudio comparativo del procesado del polímero PSF para 340, 360, 380 y 400°C

Ensayos	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Revoluciones (r.p.m)
1	400	10	20-150
2	380	10	20-150
3	360	10	20-150
4	340	10	20-150

Para establecer las condiciones óptimas de procesado, se tuvieron en cuenta tres parámetros fundamentales:

- ◆ La viscosidad en fundido del material (Pa.s),
- ◆ La transparencia y homogeneidad del polímero extruido a la salida
- ◆ Los valores nominales máximos del par de torsión (Nm) de los husillos permitidos por el equipo de micro-extrusion.

A este último, se le dio una mayor relevancia, debido que al incluir nanopartículas inorgánicas a la matriz polimérica, era de esperar que existiera un aumento significativo en el par de torsión (Nm) de los husillos, pudiéndose alcanzar rápidamente el valor máximo y límite en el equipo de micro-extrusión de (5Nm) y, pudiendo llegar al fallo y parada del motor.

◆ Estudio de Viscosidad (Pa.s)

En la siguiente Figura IV.5 y Tabla IV.3 se ilustran los datos de viscosidad en fundido de la matriz de PSF, frente a las diferentes temperaturas de procesado en la micro-extrusora Haake Minilab II (Thermo).

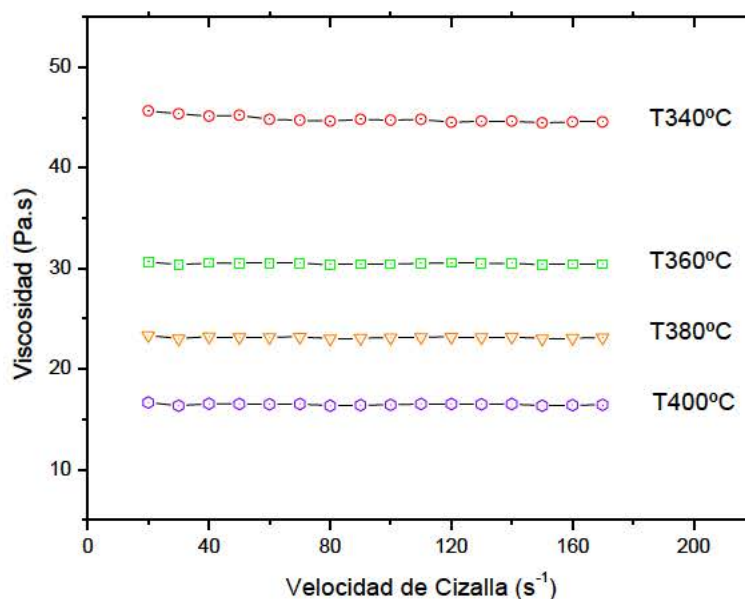


Figura IV.5. Viscosidad en Fundido Polisulfona (PSF), frente a las diferentes temperaturas de procesado en la micro-extrusora Haake Minilab II (Thermo).

En la siguiente Tabla IV.3, se resumen los valores nominales de viscosidad en fundido (Pa.s) que proporciona el equipo, donde la viscosidad de la matriz polimérica se reduce claramente desde valores cercanos a 46 Pa.s hasta 17 Pa.s en un rango de temperaturas desde 340 °C a 400 °C. Asimismo, es de destacar que a temperatura constante, y aun siendo la matriz de PSF una matriz termoplástica con un comportamiento pseudoplastico no- newtoniano, observamos que al aumentar la velocidad de cizalla no disminuye su viscosidad. Este hecho pudo deberse, a que en el rango de velocidad elegido no fue el suficiente para permitir observar este comportamiento reológico característico de estos materiales.

Tabla IV.3. Viscosidad en fundido de la matriz de Polisulfona y par de torsión para las diferentes temperaturas de procesado en la micro-extrusora Haake Minilab II (Thermo).

Polisulfona (PSF)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Velocidad Husillos (r.p.m)	Viscosidad (Pa.s)	Par de torsión (Nm)
T° 340	340	10	20-150	45,66 +/- 1,03	3,95+/-0,6
T° 360	360	10	20-150	30,66 +/- 0,57	3,35+/-0,6
T° 380	380	10	20-150	23,33 +/- 0,58	2,36+/-0,6
T°400	400	10	20-150	16,66 +/- 1,15	1,02+/-0,6

No obstante, de estos datos experimentales se obtuvo relevante información de los parámetros de procesado de la matriz de polisulfona en este equipo de micro-extrusión, con el objeto posterior de estimar la carga óptima de nanopartículas en el nanocomposite por mezcla directa en fundido.

◆ **Estudio de Transparencia y homogeneidad de la mezcla.**

En la siguiente Figura IV.6, se muestra una imagen de las probetas de polisulfona micro-extruidas y posteriormente termoconformadas en una prensa de platos calientes a temperaturas desde 400 a 340°C,

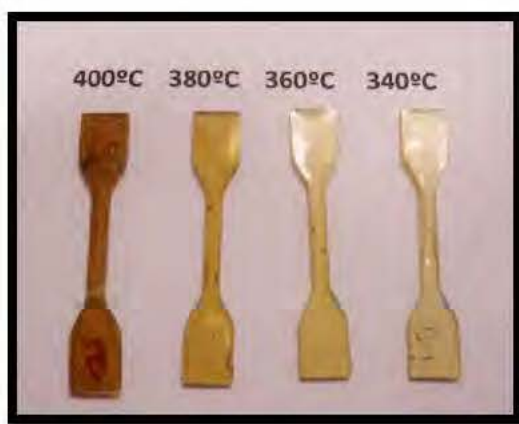


Figura IV.6. Fotografía probetas micro-extruidas y termoconformadas 340–400°C

En general, tal y como ilustra la imagen Figura IV.6 cuando el polímero es procesado a temperaturas superiores de 360°C, la homogeneidad y la transparencia del material no parece ser la adecuada.

Estructuralmente, el material extruido presenta marcas en forma de estrías (líneas de flujo) como las que se observan en la siguiente Figura IV.7, donde se muestra una imagen óptica de la matriz de polisulfona extruida a temperaturas de 400 y 380°C. Estos defectos superficiales pueden provocar opacidad y fallos en servicio en la pieza final.

En general, en el caso de los materiales extruidos a temperaturas inferiores de 360°C, la homogeneidad y transparencia del material parecen ser las condiciones de procesado adecuadas.

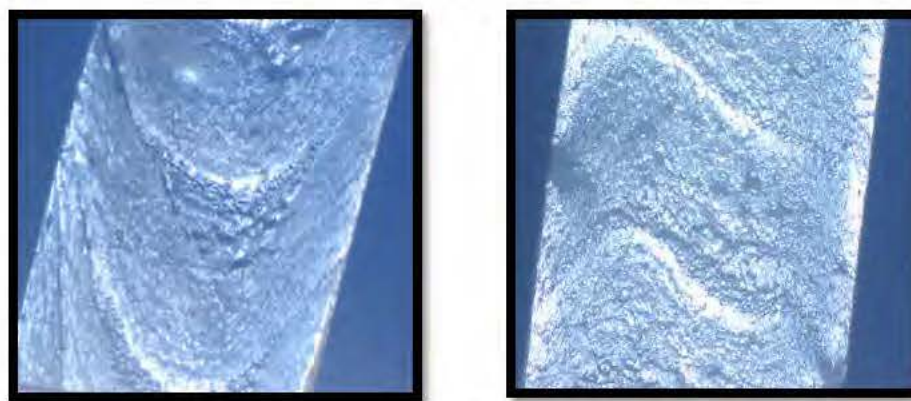


Figura IV.7. Imagen PSF extruida a 400 y 380°C, a partir de microscopia óptica

◆ **Estudio en el par de torsión (Nm)**

Centrando la atención en los valores del par de torsión (Nm) del equipo de micro-extrusión, para temperaturas inferiores a 360 °C, resultaron ser valores demasiado elevados entorno a 4Nm. Este hecho, experimentalmente planteó una clara dificultad al incluir las nanopartículas de alúmina, con un contenido superior al 3% en la matriz polimérica, por la parada del motor en el equipo de micro-extrusión. Por esta razón, y consecuentemente con los datos experimentales obtenidos se concluyó que las mejores condiciones de procesado de la matriz polisulfona (PSF) para dar comienzo al estudio de preparación en los nanocomposites de polisulfona/ γ -alúmina fueron tal y como muestra la Tabla IV.4:

Tabla IV.4. Condiciones de procesabilidad de la matriz polisulfona (PSF).

Temperatura Procesado (°C)	Tiempo residencia (min)	Revoluciones máximas (r.p.m)	Viscosidad (Pa.s)	Par de torsión (Nm)
360	10	150	30,66 +/- 0,57	3,35+/-0,6

Estas condiciones de procesado para la matriz de PSF, permitieron que los esfuerzos de cizalla fueran máximos y óptimos para la incorporación y dispersión de las nanopartículas en la matriz.

IV.4. MEZCLA DIRECTA EN FUNDIDO: PSF/ Al_2O_3 (SIN MODIFICAR)a) REOLOGIA NANOCOMPOSITES (PSF- Al_2O_3).

La determinación de la viscosidad en fundido de los nanocomposites de polisulfona alúmina (PSF- Al_2O_3) en el equipo de micro-extrusión se determinó manteniendo las mejores condiciones de procesado fijadas inicialmente para la matriz de polisulfona y resumidas en la anterior Tabla IV.5.

Como se observa en la siguiente Figura IV.8, se realizó un estudio preliminar y comparativo de reología entre el polímero (PSF) y los diferentes nanocomposites (PSF/ Al_2O_3) incluyendo un contenido de nanopartículas de alúmina sin modificar desde el 0.25 al 10 % en peso.

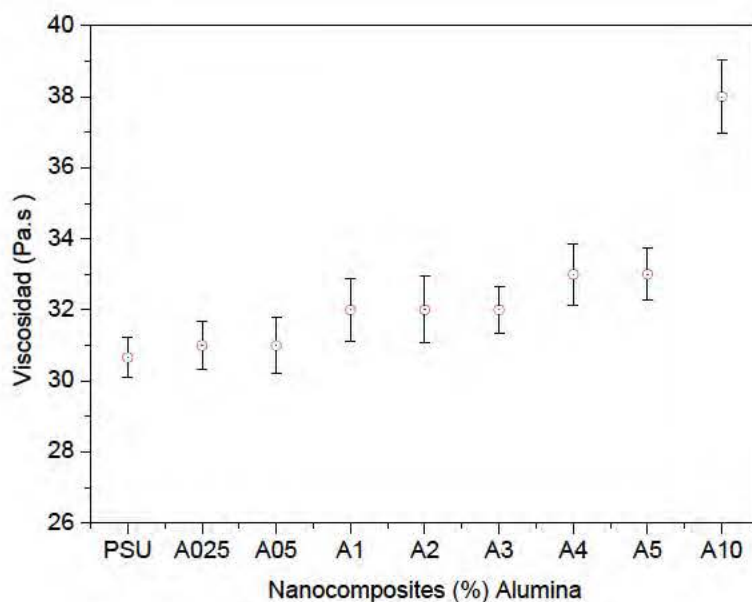


Figura IV.8. Viscosidad en fundido de la matriz de polisulfona (PSF) y nanocomposites (PSF- Al_2O_3) ,0.25 al 10 % en peso, en la micro-extrusora Haake Minilab II (Thermo).

La Figura IV.8, manifiesta que la incorporación de nanopartículas en muy baja proporción, desde 0.25-5% en peso, no modifica drásticamente los valores nominales de viscosidad que proporciona el equipo de micro-extrusión. No obstante, si es claro, que al ir progresivamente añadiendo un contenido de nanopartículas superior en la mezcla, los valores de viscosidad parecen aumentar ligeramente entorno a un 10-15% con respecto al valor nominal de la matriz de polisulfona.

Con respecto a los valores del par de torsión registrados por el equipo de micro-extrusión, también parece relevante destacar, que los valores nominales se mantuvieron ligeramente por debajo de su valor límite (5Nm). Permitiendo así realizar el estudio de procesado aunque con un contenido de nanopartículas en la matriz de polisulfona de hasta un 10% en peso, si bien, con ciertas dificultades experimentales.

b) CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE NANOPARTICULAS EN MATRIZ.

Los criterios para elegir la carga máxima de muestra se detallan a continuación en los siguientes apartados.

Análisis Calorimétrico (DSC).

Uno de los criterios escogidos para la determinación de la homogeneidad de los nanocomposites, fue el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Los valores de la T_g , obtenidos por DSC, y la variación de la capacidad calorífica asociada (ΔC_p) de los diferentes nanocomposites se muestran en la Tabla IV.5. En primer lugar, cabe destacar, que en general no se observaron grandes diferencias con la matriz de PSF, ni siquiera a altas composiciones 10% en peso. Al mismo tiempo, ΔC_p en esta transición parece ser sutilmente superior en los nanocomposites con una mayor cantidad de nanopartículas, pero no siendo este incremento demasiado relevante.

Tabla IV.5. Valores de T_g y ΔC_p de matriz de polisulfona y nanocomposites PSF/ Al_2O_3 del 1 al 10% sin tratamiento superficial

Material	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)
Polisulfona	189.7	0.285
PSF/ Al_2O_3 1%	189.4	0.280
PSF/ Al_2O_3 5%	190.4	0.284
PSF/ Al_2O_3 10%	190.4	0.302

Análisis Termogravimétrico (TGA).

La estabilidad térmica de la matriz de polisulfona es bien conocida [Li 1999; Perng 2001; Lisa 2003; Petreus 2011]. No obstante, la presencia de nanopartículas de Al_2O_3 , puede modificar el comportamiento térmico del polímero. En la siguiente la Tabla IV.6 se ha representado la traza termogravimétrica de los nanocomposites con un contenido de alúmina del 1-10% en peso, junto con su derivada (termogravimetría diferencial DTG), donde se resumen los resultados obtenidos.

La estabilidad térmica de los nuevos nanocomposites es muy similar a la que se aprecia para la matriz de polisulfona virgen, no modificando la estabilidad térmica del polímero, independientemente de la cantidad de alúmina. Tampoco se observan nuevas etapas de degradación, lo que indica que el mecanismo de degradación no se encuentra alterado por la presencia de las nanopartículas.

Tabla IV.6. Valores de TGA de los nanocomposites con un contenido de alúmina del 1-10% en peso.

Material	DTG (°C)	Pérdida de Peso (%)
Polisulfona	550.4°C	31.4
PSF/ Al_2O_3 1%	549.9°C	32.5
PSF/ Al_2O_3 5%	550.7°C	36.5
PSF/ Al_2O_3 10%	550.5°C	41.2

Transparencia.

Asimismo, en la siguiente Figura IV.9, se observa la transparencia y la coloración del material extruido a la salida del equipo de micro-extrusión, de la matriz de polisulfona y del nanocomposite de PSF- y alúmina comercial al 10% en peso. A simple vista y teniendo en cuenta que el análisis de la coloración que posee los nanocomposites de polisulfona al incluir alúmina comercial, se estudiará con más detalle en el siguiente Capítulo V (propiedades ópticas y físicas de los nanocomposites), parece destacable que aunque el material sigue siendo transparente, aparece una coloración llamativa en el

nanocomposite. Este hecho, dio como resultado junto con la caracterización por FE-SEM de los nanocomposites que la carga máxima óptima y adecuada fuera del 5%, en peso.

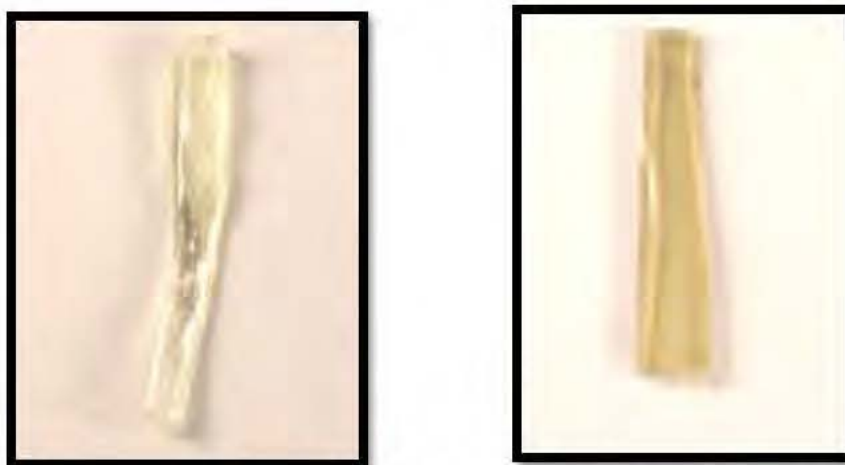


Figura IV.9. Izquierda: PSU extruida; Derecha: PSU 10% Alúmina.

Distribución de tamaño de nanopartículas- micro extrusión. (FE-SEM)

A partir de las imágenes de microscopia FE-SEM en un área de 120x120 μm . para los nanocomposites con 1, 5 y 10 % de alúmina (Figuras 10, 11 y 12 respectivamente), se ha calculado el tamaño de los aglomerados formados por agrupamientos de nanopartículas en cada uno de los nanocomposites, y se ha representado gráficamente su distribución.

DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS

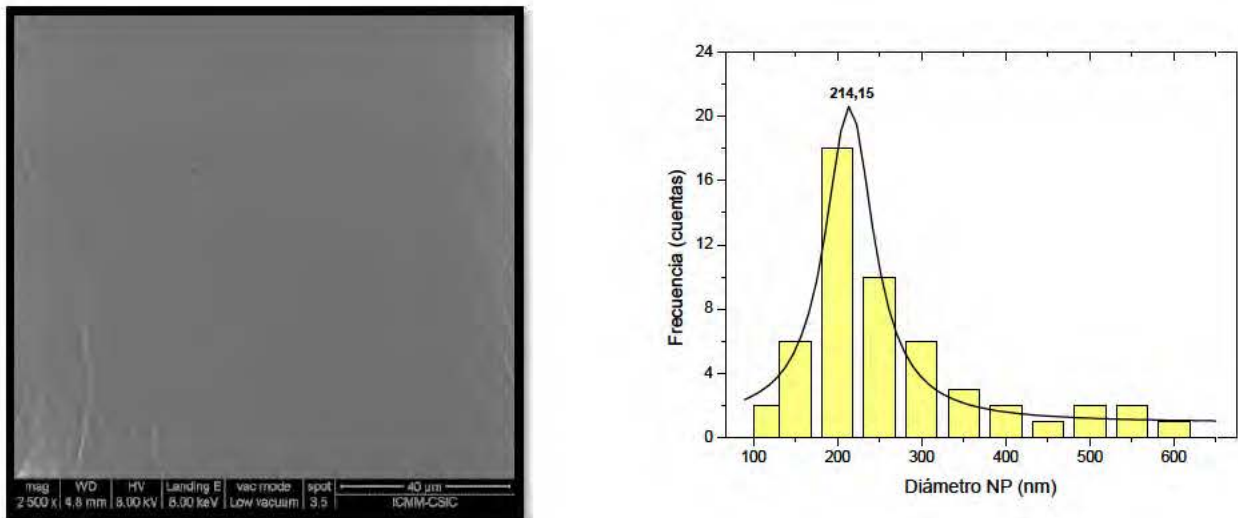


Figura IV 10. Izquierda) FE-SEM. Derecha) distribución de tamaños para PSF/Al₂O₃ 1%

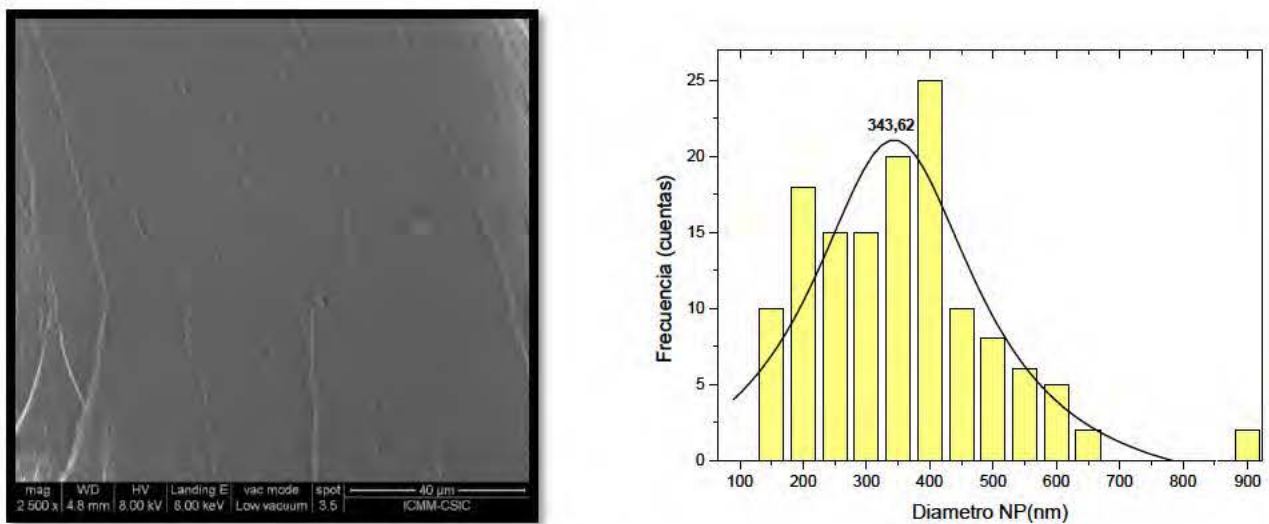


Figura IV 11. Izquierda) FE-SEM .Derecha) distribución de tamaños para PSF/Al₂O₃ 5%

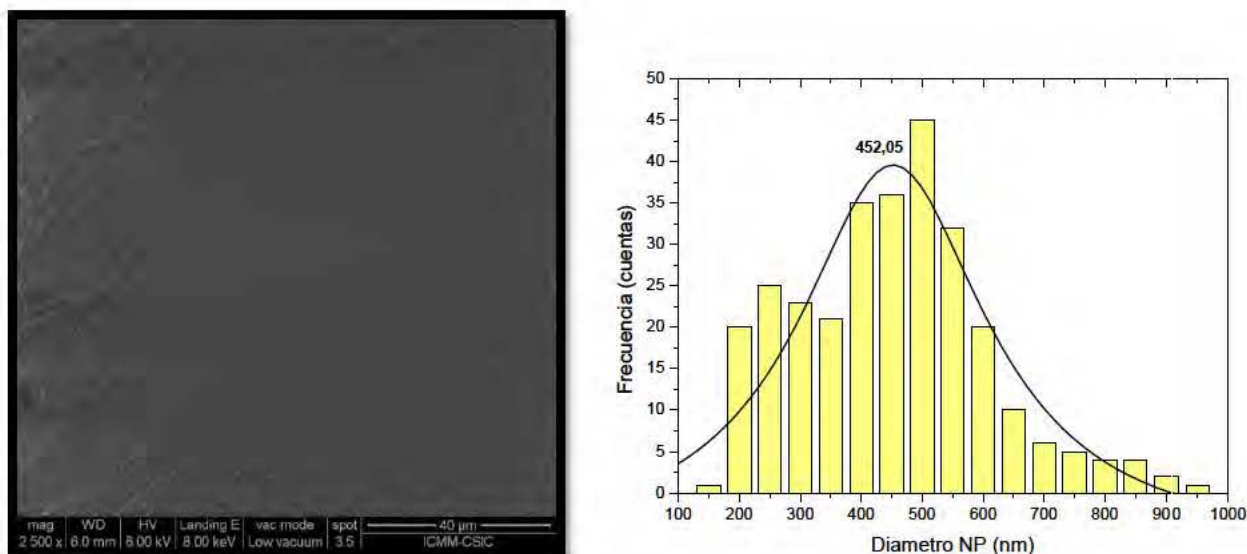


Figura IV 12. Izquierda) FE-SEM. Derecha) distribución de tamaños para PSF/ Al_2O_3 10%

La gráfica de distribución de tamaños, ilustra con claridad, la incompatibilidad de las nanopartículas inorgánicas con la matriz de polisulfona, provocan inevitablemente la formación de agregados, con tamaños medios comprendidos entre 200-450/+50nm, estos aglomerados están formados aproximadamente por agrupaciones de 4-9 nanopartículas, teniendo en cuenta el tamaño nominal de la nanopartículas de origen.

En base a los resultados obtenidos en la caracterización realizada de los nanocomposites micro-extruidos, se determinó que la carga máxima óptima de nanopartículas en la matriz polimérica fuera del 5%, en peso. Con un contenido superior de nanopartículas, estructuralmente el material pierde ligeramente su homogeneidad y transparencia, como muestra la siguiente Figura IV.13. Provocando serias dificultades en el proceso de mezcla por micro-extrusión y llegando a la aparición de aglomerados de gran tamaño entorno a los 450nm. Asimismo, es de destacar como se observa en la Figura IV.13 como al incluir nanopartículas de alúmina incluso con un 1% en peso, se produce una ligera coloración muy llamativa del material.

Por estas razones, en este trabajo se centró la atención en mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas manteniendo las propiedades ópticas de la matriz de polisulfona con un contenido hasta el 5 % peso de nanopartículas.



Figura IV.13. Imagen de probetas de matriz de polisulfona y nanocomposites PSF/Al₂O₃ del 1 al 5% en peso.

IV.5 MEZCLA DIRECTA EN FUNDIDO POLISULFONA Y ALUMINA MODIFICADA

IV.5.1 VISCOSIDAD EN FUNDIDO NANOCOMPOSITES POLISULFONA ALUMINA MODIFICADA.

Por otra parte, homológamente en los sistemas estudiados de procesado de (PSF-Al₂O₃) cuando las nanopartículas han sido modificadas superficialmente con ácidos carboxílicos de cadena larga, se observó que no existe una diferencia clara en los valores de viscosidad en fundido por micro-extrusión (realizando idénticas condiciones de procesado ver Tabla IV.4). Asimismo en la caracterización realizada a los nanocomposites micro-extruidos, se determinó que la carga máxima óptima de nanopartículas fue del 5% en peso.

En la siguiente Figura IV.14, se observa a modo de ejemplo, los nanocomposites de alúmina modificados superficialmente con ácido oleico y ácido palmítico, en el que se muestran únicamente una disminución entre un 2-5% en los valores de viscosidad en fundido con respecto a los valores de los nanocomposites con alúmina comercial por micro-extrusión. En la tabla IV.7 se muestra un resumen de las condiciones de procesado y la viscosidad alcanzada en la micro-extrusión, junto con el nuevo código utilizado en este manuscrito para describir cada uno de los nanocomposites desarrollados en este trabajo.

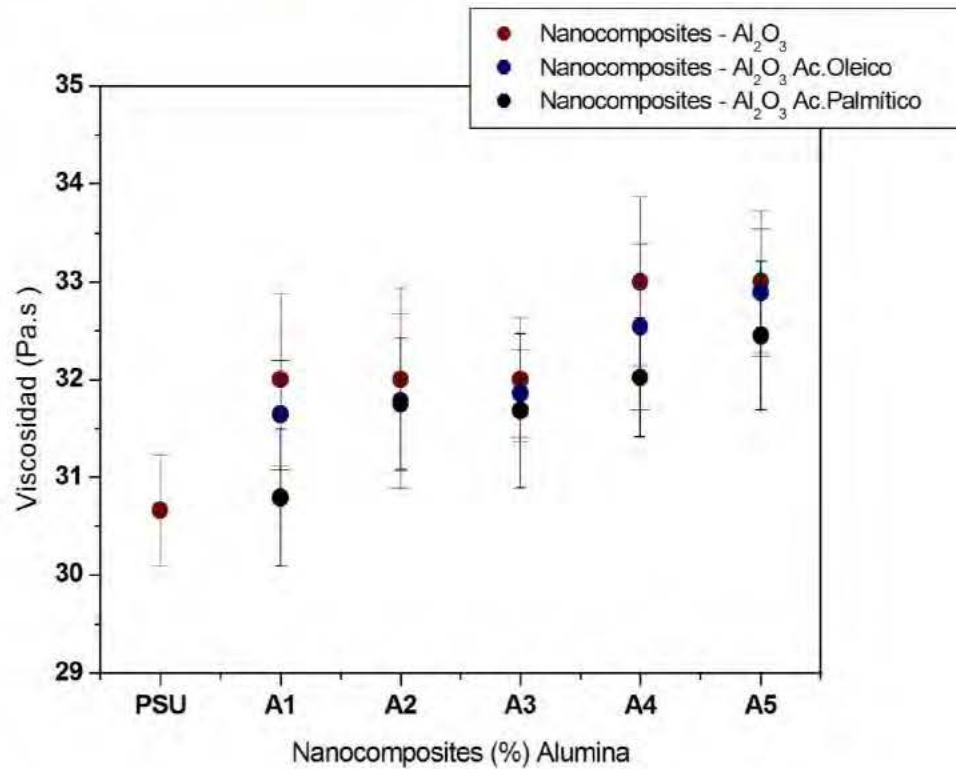


Figura IV.14. Viscosidad en fundido obtenida en la micro-extrusora Haake Minilab II (Thermo) para los nanocomposites PSF- Al_2O_3 con alúmina sin modificar y modificada con ácido oleico y palmítico, para todas las composiciones del 1 al 5 % en peso.

Tabla IV.7 TABLA RESUMEN: COMPORTAMIENTO REOLÓGICO NANOCOMPOSITES

Muestras	Temperatura	Tiempo	Revoluciones	Viscosidad	Código
Micro-Extruidas	Procesado	residencia	máximas	(Pa.s)	Muestras
	(°C)	(min)	(r.p.m)		
Polisulfona	360	10	150	31±0.57	PSF
Nanocomposites con alúmina sin modificar					
1%				32±0.88	PSF-A1
2%				32±0.94	PSF-A2
3%	360	10	150	32±0.64	PSF-A3
4%				33±0.87	PSF-A4
5%				33±0.73	PSF-A5

Nanocomposites con alúmina modificada						
Ácido oleico						
1%				31.6±0.57		PSF-AO1
2%				31.7±0.56		PSF-AO2
3%	360	10	150	31.8±0.89		PSF-AO3
4%				32±0.45		PSF-AO4
5%				32.9±0.65		PSF-AO5
Ácido palmítico						
1%				30.79±0.70		PSF-AP1
2%				31.75±0.67		PSF-AP2
3%	360	10	150	31.68±0.79		PSF-AP3
4%				32.02±0.61		PSF-AP4
5%				32.45±0.76		PSF-AP5
Ácido esteárico						
1%				30.77±0.68		PSF-AS1
2%				31.73±0.63		PSF-AS2
3%	360	10	150	31.66±0.75		PSF-AS3
4%				32.±0.58		PSF-AS4
5%				32.43±0.81		PSF-AS5
Ácido erúcico						
1%				30.99±0.88		PSF-AE1
2%				31.95±0.85		PSF-AE2
3%	360	10	150	31.88±0.97		PSF-AE3
4%				32.22±0.94		PSF-AE4
5%				32.65±0.86		PSF-AE5

IV.6 MOLDEO POR INYECCIÓN DE NANOCOMPOSITES

Una vez concluido el proceso de micro-extrusión de los diferentes nanocomposites se procedió a moldear por micro-inyección. En esta etapa de inyección se desarrollaron piezas con dos tipos de geometrías totalmente diferentes: Una pieza con forma halterio que se emplearán en el estudio de las propiedades mecánicas a tracción de los nanocomposites y otro tipo de piezas de forma circular.

Conocer cómo influyen las diferentes variables en el proceso de inyección fueron factores fundamentales para predecir la variación de la calidad de la pieza moldeada. A continuación se detalla brevemente cada una de las propiedades que afectan al proceso de inyección.

IV.6.1 PRESIÓN.

a) Presión de inyección.

Este parámetro en el equipo de micro-inyección fue controlado con la modificación de la *velocidad de inyección del equipo*. Se empleó velocidades altas y tiempos de llenado del molde cortos, aunque sus valores fueron determinados por la viscosidad de la mezcla a inyectar y la geometría, tanto de la pieza como de la boquilla de la unidad de inyección.

b) Presión de post-presión o mantenimiento

Cabe destacar, que aunque la presión de inyección se mantuvo constante una vez llenada la cavidad del molde, fue necesario además aportar una cantidad adicional de material para compensar la disminución de volumen durante el enfriamiento de la pieza.

Este flujo adicional de material se produce a través de la denominada post-presión de inyección que previamente se había mantenido al mínimo alcanzando valores hasta de 495 bar, para lograr piezas libres de rechupes, producto de la contracción del polímero durante el enfriamiento.

c) Presión de cierre.

La fuerza o presión que mantiene el molde cerrado se denomina presión de cierre y aporta un balance a la presión de inyección. La fuerza o presión de cierre no se modificó, se mantuvo en 50 kN

IV.6.2. VOLUMEN.

a) Volumen de Inyección.

El volumen de inyección se varió hasta lograr el llenado total de la cavidad. Se obtuvieron curvas como la mostrada en la Figura IV.15 en la que se determinó el punto de estabilización del peso para fijar el volumen óptimo de inyección. Donde como se puede observar el valor fue de 560cm^3 .

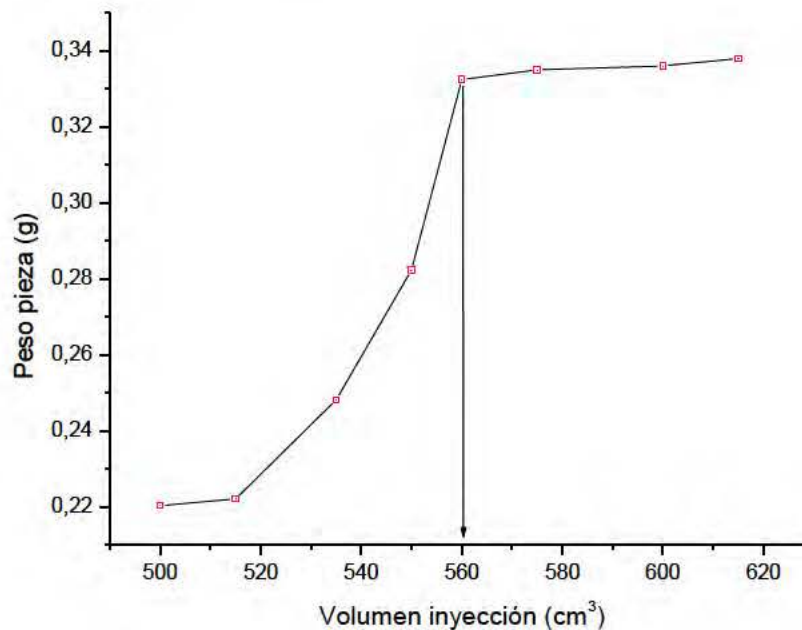


Figura IV.15. Volumen de Inyección.

IV.6.3. TEMPERATURA.

a) Temperatura de Inyección

Para fijar el perfil de temperaturas se hizo uso de la caracterización térmica de las mezclas. Se procuró mantener un perfil de temperaturas uniforme ($350\text{--}345^\circ$) desde la zona de dosificación hacia la boquilla, para alcanzar tiempos de permanencia cortos y evitar posibles riesgos de degradación.

Con perfiles de temperatura creciente o temperaturas de la mezcla elevadas, se podría llegar a producir la degradación del polímero, provocando peores propiedades mecánicas, defectos superficiales y amarilleamiento u opacidad en la pieza. Por el contrario, si no se alcanza la

temperatura suficiente en la mezcla, provocaría la falta de homogeneidad y posibles heterogeneidades en las propiedades finales de la probeta.

b) Temperatura del Molde

Para evitar un enfriamiento brusco de la mezcla a inyectar en contacto con las paredes del molde y prevenir los problemas de esfuerzos residuales asociados, el molde debe calentarse. Dicha temperatura debe estar por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero, en este caso de 185°C. Un perfil de temperaturas bajas provocaría un aspecto superficial pobre en las piezas que afectará a la estabilidad dimensional de la pieza. Por ello, experimentalmente se ensayaron temperaturas entre 130 a 145°C. Observando que las propiedades ópticas y el acabado superficial de las piezas era el óptimo a temperaturas de 135°C.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Térmica, Óptica y Morfológica
de nanocomposites.

V.I CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE NANOCOMPOSITES.

El efecto de la incorporación de nanopartículas en el comportamiento térmico de los nanocomposites es un tema de gran relevancia. En general, la temperatura de transición vítrea (T_g) en los polímeros amorfos, han sido objeto de intensos estudios, [Roovers 1990; Wu 1990; Hoffmann 2007], siendo ahora cuando parece claro que las variaciones observadas en las propiedades físico-químicas de estos nanocomposites dependen fuertemente de:

- a) Las interacciones interfaciales entre el polímero –partícula,
- b) La flexibilidad conformacional de las cadenas del polímero, cercanas a la superficie de las partículas.

En el presente trabajo y observando los resultados obtenidos en la Tabla V.1 donde se muestra el estudio de las temperaturas de transición vítrea de los diferentes nanocomposites llevados a estudio, los resultados revelan que la temperatura de T_g , no presenta significativos cambios con la incorporación y/o aumento de la concentración de nanopartículas de alúmina modificada o sin ningún tipo de modificación superficial.

Tabla V.1. Temperaturas de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$) y variación capacidad calorífica ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$) nanocompuestos PSF y alúmina.

Muestra	T_g ($^{\circ}\text{C}$)					ΔC_p ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$)				
PSF	189.7					0.286				
	Alúmina	Palmitico	Estearico	Erúxico	Oleico	Alúmina	Palmitico	Estearico	Erúxico	Oleico
A1	189.4	190.1	189.2	188.9	187.3	0.288	0.292	0.270	0.289	0.286
A3	189.9	190.3	189.3	189.2	187.5	0.296	0.294	0.296	0.284	0.288
A5	190.2	190.7	188.4	189.3	188.3	0.298	0.231	0.320	0.298	0.277

Siempre siendo los nanocomposites con alúmina recubierta con ácido oleico una excepción. El ácido oleico, es el único de los cuatro ácidos empleados en la modificación superficial, que a temperatura ambiente es líquido, y este estado puede influir claramente en las propiedades y comportamiento final del nanocomposite, pudiendo llegar a ser el origen de la ligera disminución en la T_g en estos nanocomposites. No obstante, en los otros sistemas de nanocomposites estudiados es destacable que la T_g se mantiene inalterada con nanopartículas sin ningún tratamiento y ya modificadas superficialmente, con el resto de los ácidos carboxílicos.

En un principio si no hay interacciones fuertes entre matriz-refuerzo, como ocurre en este sistema, es de esperar que al aumentar el contenido de nanopartículas en la matriz polimérica, afecte claramente a la reducción de la transición vítrea del nanocomposite final. Sin embargo, en este trabajo, no se ha observado un detrimento en la T_g ni se aprecia variaciones significativas en la capacidad calorífica, Tabla V.1, con valores entorno a $\Delta C_p = 0.29 \pm 0.02 \text{ J/g}^\circ\text{C}$.

Asimismo, centrando la atención en los resultados de la Tabla V.2, con el objetivo de conocer si se produce una gradación de la T_g entre la frontera de la nanopartículas y el polímero debido al efecto interfacial de los segmentos de cadenas de la PSF sobre el nanorefuerzo. Se realizó el estudio de la variación de la temperatura de T_g (como medida de la diferencia entre las temperatura al comienzo y al final de la relajación). Tal y como se observa en la tabla V.2, del mismo modo, se mantienen constante con valores cercanos a $\Delta T = 29 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tabla V.2. ΔT_g Temperaturas de transición vítrea de nanocompuestos PSF y alúmina.

Muestra	ΔT_g (Inicio-Final) ($^\circ\text{C}$)				
PSF	178.4–207.1				
	Alúmina	Palmítico	Esteárico	Erúico	Oleico
A1	177.2–206.2	176.2–205.3	176.7–205.4	177.1–206.3	176.8–207.1
A3	178.0–207.3	177.2–206.2	177.2–207.3	175.6–207.1	177.2–205.6
A5	178.2–205.9	177.9–206.9	178.4–205.3	178.5–207.2	177.6–205.8

Por todas estas razones, estos resultados parecen ser muy llamativos, pero la ausencia de efectos susceptibles de la incorporación de nanopartículas en la temperatura de transición vítrea en la

matriz de polisulfona se han encontrado en otros sistemas de polisulfona reforzada con nanopartículas.

Por ejemplo, cuando se añaden nanotubos de carbono [Kim 2007; Nayak 2011], o polyhedral oligomeric silsesquioxane [Milliman 2012] o organosilicatos [Volkova 2011] a una matriz de polisulfona, se ha observado que los valores de T_g se muestran invariantes. Otros sistemas similares presentan comportamiento opuesto. Por ejemplo, los nanocomposites de PMMA- Al_2O_3 han sido profundamente estudiados [Ash 2002; Ash 2004; Ash 2004] y se ha discutido que debido a las interacciones tan débiles o inexistentes entre nanopartículas - polímero, las cadenas PMMA en la región interfacial tiene una mayor movilidad y consecuentemente se produce una reducción en la T_g del nanocompuesto, cambiando incluso su comportamiento mecánico a tracción de fractura frágil a dúctil.

En este contexto, es bien conocido, que si las interacciones entre el polímero y el nanorrefuerzo, son lo suficientemente elevadas y fuertes, la matriz polimérica podrá obtener una conformación lo suficientemente estable en la interfase. De este modo, las interacciones entálpicas (ΔH) podrán compensar la falta de desorden molecular o entropía (ΔS) en la región interfacial de las nanopartículas, llegando a alcanzar una disminución en la dinámica molecular del polímero; y consecuentemente, la temperatura de transición vítrea (T_g) puede experimentar un modesto o incluso un elevado incremento [Ramanathan T 2008; K. Parker 2010] con respecto a la matriz. Este efecto es conocido como “El efecto interfacial”.

Este "efecto interfacial" de las cadenas y/o segmentos de cadena sobre la superficie rígida de las nanopartículas en nanocomposites sigue siendo objeto de intensos estudios, sabiendo que sus dinámicas moleculares son totalmente diferentes que con respecto a la matriz, debido a las interacciones del polímero con el sustrato inorgánico. En estudios realizados sobre la absorción de cadenas de polímero en sustratos inorgánicos [Silberberg 1988; Müller M 2012] en los casos en que existe una modesta o incluso buena interacción con la superficie inorgánica, los resultados demuestran una ligera disminución del volumen libre en el polímero [Brown 1996] y, por ello, se produce una disminución de la densidad de “enmarañamiento” de las cadenas poliméricas en la

región interfacial . Siendo esta disminución de un tamaño entorno al radio de giro de la cadena polimérica, en la zona cercana al nanorefuerzo.

No obstante ,si las interacciones son débiles o incluso repulsivas en la zona de la interfase esto puede afectar claramente al resto del polímero, provocando una mayor movilidad de los segmentos de cadena y consecuentemente la temperatura de transición vítrea T_g podría mantenerse inalterada o incluso disminuir [Ash 2004].Según los estudios realizados por Ash y co. [Ash 2004], La extensión o fracción másica de PMMA afectada por la presencia de nanopartículas, esta confinada aproximadamente en un radio de giro de 13.5 nm, alrededor de las nanopartículas de alúmina. Para este sistema se observó una reducción de T_g entorno a un 3% con respecto a la matriz sin nanopartículas.

No obstante, en nuestro trabajo, la fracción de masa para la matriz de PSF es de un 2% (revisar Capitulo III, propiedades macromoleculares en estado sólido) estando confinada en una distancia comparable al radio de giro, que es de 8,1 nm para nuestro polímero y en los nanocomposites con un 3% de refuerzo.Por ello, y a partir de nuestros cálculos, la cantidad porcentual de polímero afectado por la presencia de las nanopartículas es demasiado pequeña para ser detectados por técnicas calorimétricas estándar, pero sorprendentemente, en el caso de la matriz de PMMA parece manifestarse estos efectos de confinamiento mientras que para PSF parece desvanecerse.

En general, según los valores de parámetros característicos de ambos polímeros, PMMA y PSF, estos polímeros no son muy diferentes a excepción de los valores de las temperaturas de transición vítrea y su dureza.Comparando algunos de las propiedades intrínsecas de estos polímeros, ambos se consideran polímeros flexibles, aunque sus valores de razón característica, C_∞ son de 8,1 [Brandrup 1999]y 2 [Roovers 1990; Wu 1990] para PMMA y PSF respectivamente y sugiriendo que PSF es conformacionalmente más flexible que el PMMA. Ambos polímeros poseen valores de tensión superficial similares : γ (PMMA, 20 °C) = 41.1 mN/m y γ (PSF, 20 °C) = 46,6 mN/m [Brandrup 1999]. Asimismo, sus densidad de energía cohesiva como se indica por sus valores de parámetro de solubilidad no son muy diferente tampoco: δ (PMMA) = 22,7 MPa^{1/2} y δ (PSF) = 20.3 MPa^{1/2}. También ambos polímeros poseen sitios aceptores de hidrógeno: los grupos carbonilo de PMMA y los grupos éter y sulfona de PSF.

Por tanto y como conclusión, se puede decir que la razón de la diferencia en el efecto de confinamiento entre estos dos polímeros, PMMA y PSF estaría probablemente asociada a la estructura de ambos en el estado amorfo, con una densidad de enmarañamiento v_e , muy diferente, que podría ser el mayor responsable de las diferencias en sus temperaturas de transición vítrea y en sus propiedades mecánicas. PSF es un polímero altamente enmarañado, con una densidad de $v_e = 0.548$ mmol/cm³ [Wu 1990] mientras que la densidad de PMMA es aproximadamente cuatro veces inferior $v_e = 0.127$ mmol/cm³ [Wu 1990] (la diferencia es mayor en cuanto al número promedio de unidades monoméricas entre cadenas ovilladas: aproximadamente 90 en PMMA y 5 para PSF) y como indica Mills [Mills 1974] esta red de cadenas ovilladas en el estado vítreo se mantiene cuando hay un enfriamiento desde el estado fundido del polímero.

Contrariamente a lo que se debería esperar del "efecto de confinamiento", la movilidad de las cadenas en PSF debe estar tan severamente restringida que la reducción en la densidad de enmarañamiento debe estar limitada en una región muy pequeña cercana a la superficie de la nanopartículas, no provocando ningún efecto sobre el comportamiento de relajación en las cadenas del polímero. Del mismo modo, se ha revisado la literatura de los nanocompuestos de alúmina con otros polímeros de alto rendimiento o valor añadido para comprobar si este comportamiento es único por PSF y sólo se ha encontrado un trabajo [Hakimelahi 2010] en que la temperatura de transición vítrea en policarbonato (PC) cargado con *nanowhiskers* de alúmina preparados mediante mezcla directa en fundido, medida por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), es igual a la del polímero puro. La matriz polimérica de policarbonato PC, también tiene una alta densidad de enmarañamiento [Roovers 1990], siendo $v_e = 0.672$ mmol/cm³, que está de acuerdo con nuestra hipótesis de que en polímeros de alto rendimiento, el comportamiento de la relajación de las cadenas del polímero está dominado por la dinámica molecular de la red de empaquetamiento de las cadenas.

Más recientemente PSF reforzada con sílice [Olmos 2014] sin ningún tratamiento superficial, con la adición de hasta un 10% en masa de nanopartículas, no tuvo variaciones significativas en la temperatura de transición vítrea de la matriz, y tampoco en el comportamiento mecánico de los ensayos realizados en este trabajo de investigación.

V.2 ESTABILIDAD TÉRMICA NANOCOMPOSITES.

En cuanto a la estabilidad térmica de los nanocomposites no se han encontrado ningún efecto significativo de las nanopartículas de alúmina en la temperatura de descomposición de la matriz de PSF. En la Figura V.1, se muestra de manera representativa los termogramas de los nanocomposites cargados con 5% de alúmina sin modificar y modificada con los diferentes ácidos grasos. Las mediciones se realizaron en nitrógeno (N_2) ya que la combustión de PSF en atmósfera de oxígeno es un proceso de dos pasos complejos que dificulta extraer conclusiones acerca del efecto de la adición de nanopartículas. Esta es la razón por la que la pérdida de peso no llega hasta el 0% a altas temperaturas la degradación de PSF da como resultado un residuo sólido carbonizado.

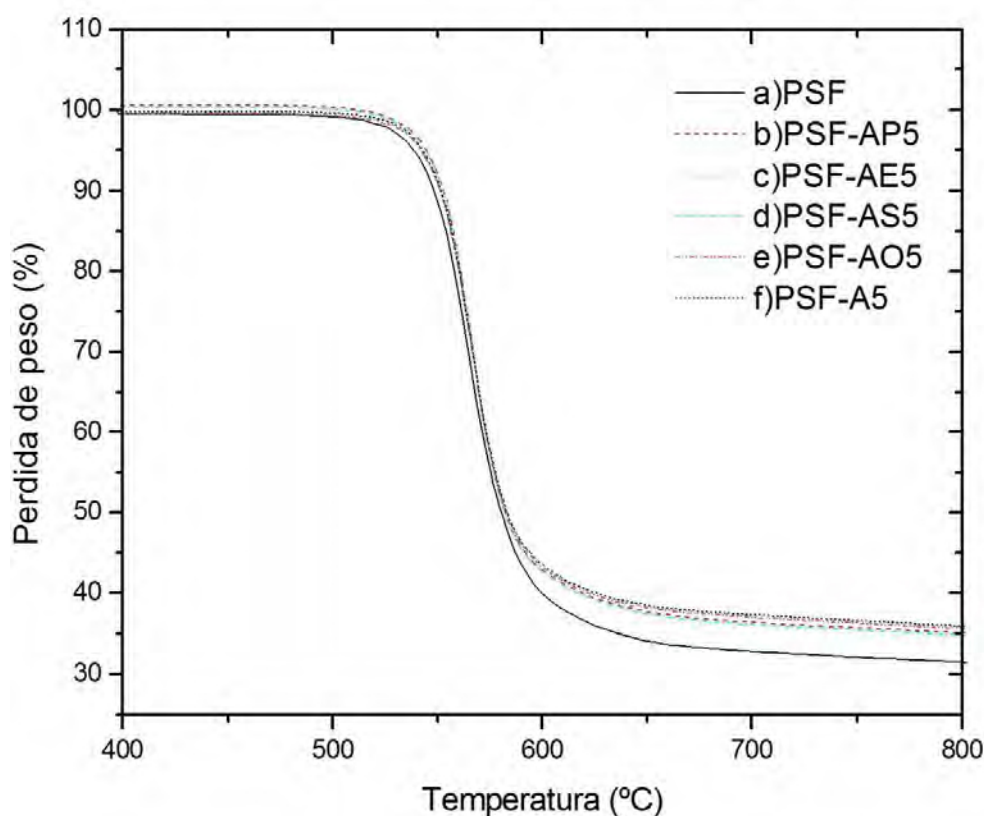


Figura V.1. Estudio de estabilidad térmica de los nanocompuestos TGA, a) polisulfona b) nanocomposite 5%ac.palmitico. c) nanocomposite 5%ac.erúxico.d) nanocomposite 5%ac.esteario,e) nanocomposite 5%ac.oleico f) nanocomposite 5%

Como se observa en la Figura V.1, la temperatura de descomposición térmica, cuando la pérdida de peso es del 5%, es de 539 ° C para PSF y cambia a 542-544 ° C en presencia de nanopartículas independientemente de su tratamiento superficial. Es intrigante la falta de efecto en el

comportamiento térmico. Si se realiza un estudio con profundidad en el efecto de la degradación que produce las nanopartículas de alúmina sobre la matriz polimérica de polisulfona, los análisis termogravimétrico que han sido realizados, muestran con claridad como el aumento del contenido de nanopartículas en la matriz de polisulfona, tanto con nanopartículas modificadas y sin modificar, no tiene un efecto dramático en la temperatura de descomposición de los nanocomposites estudiados en esta investigación. Este hecho, no parece sorprendente teniendo en cuenta que la degradación de estos nanocomposites tiene un profundo efecto en las propiedades ópticas, pero no necesariamente en el comportamiento térmico o mecánico del material.

De este modo, parece difícil asegurar que el inicio de la degradación de la matriz de polisulfona parezca tener lugar a partir de un mecanismo de ácido-base o por vía radicalica, originado en la superficie de las nanopartículas de alúmina, pero si podríamos asegurar que la incorporación de este nanorefuerzo, afecta a la degradación en el proceso de transformación de estos nanocomposites por mezcla en fundido.

Por ello, parece muy relevante señalar que la presencia de un recubrimiento superficial en las nanopartículas como es el caso de los diferentes ácidos carboxílicos de cadena larga, utilizados en esta investigación, ácido palmítico, erúico, esteárico y oleico, ayudan en gran medida a evitar o al menos reducir el contacto entre la superficie reactiva de las nanopartículas de alúmina y la matriz de polisulfona, reduciendo así el efecto degradativo en el desarrollo de estos nuevos materiales.

V.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS NANOCOMPOSITES.

La matriz de polisulfona es un polímero transparente en el rango del visible desde 800 a 400nm. Sin embargo, es destacable que en la región cercana a los 400nm, se observa una banda de absorción [Rivaton 1999] asociada a este polímero, que puede deberse a las inherentes propiedades de absorción en el UV visible de este polímero, que posee grupos cromóforos [Allen 1977]. Llegando a ser estos grupos claramente los responsables de la coloración amarillenta en las piezas inyectadas,. En este contexto, esta banda de absorción a 400nm no es demasiado significativa ni tampoco sufre grandes cambios en su intensidad a temperaturas de procesamiento comprendidas entre 330–360°C. Este hecho, hace que la temperatura de degradación térmica de la matriz de polisulfona en atmósfera oxidante, comience a temperaturas cercanas a los 450°C. Sin embargo, cuando la matriz de

polisulfona está cargada con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sin modificar) y procesada a 360°C , aparece una coloración amarillenta y su intensidad aumenta con el contenido de alúmina en el nanocomposite. Este efecto ha sido cuantificado midiendo la diferencia de absorbancia entre la matriz de polisulfona sin ningún tipo de carga y los nanocomposites cargados con diferentes contenidos de alúmina desde el 1-5% en peso. Los resultados se presentan en las Figura V.2 donde se muestra un significativo aumento de la absorbancia por debajo de los 400 nm para contenidos de alúmina hasta el 5% en peso.

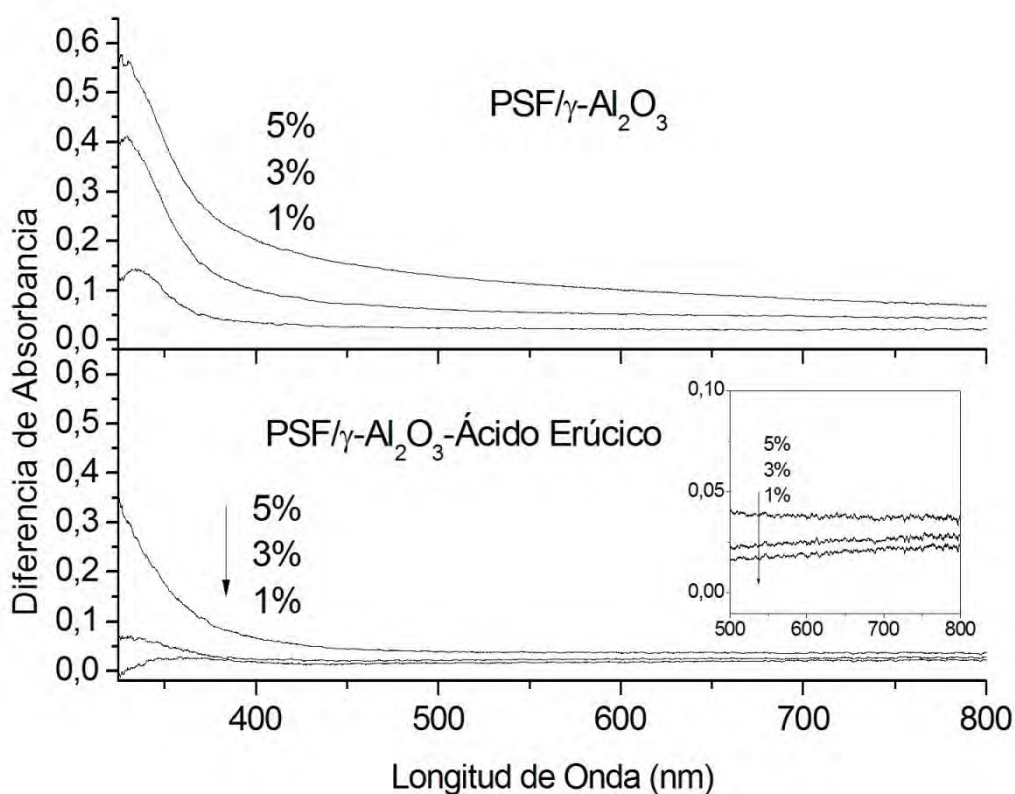


Figura V.2. Diferencia de absorbancia entre PSF y PSF cargada con diferentes porcentajes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin modificar (arriba) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con ácido erúrico (abajo). Los números representan el tanto por ciento del peso de las nanopartículas. Espesor del film fue 0,5 mm.

En la Figura V.2, se muestran los diferentes espectros UV-VIS de los nanocomposites con alúmina recubierta con los diferentes ácidos grasos, representada para composiciones significativas: 1-3-5 % en peso de alúmina sin modificar y modificada con ácido erúrico. Con el fin de estudiar el efecto de las nanopartículas y su modificación en la absorción de la PSF.

En esta Figura V.2, se observa en detalle una clara reducción de la absorbancia cuando las nanopartículas han sido modificadas superficialmente y el contenido de nanopartículas en la matriz polimérica no es superior al 3%. No obstante, ya con altos contenidos de alúmina en la matriz con 5% en peso, claramente se observa una reducción de la absorbancia que llega aproximadamente hasta un 50%. Estos resultados llegan a confirmar que la quimiadsorción de los ácidos carboxílicos de cadena larga sobre la superficie de las nanopartículas, reducen la degradación de la matriz polimérica.

Asimismo, con respecto a la descoloración amarillenta, es habitualmente atribuida a la incipiente degradación en los polímeros. Rivaton y col. [Rivaton 1999] estudiaron la fotodegradación de la matriz de PSF y midieron los cambios en los espectros UV-VIS con el tiempo de irradiación a longitudes de onda largas. En este tipo de experiencias se evidenció un aumento gradual en la banda de absorción cercana a la región del UV y fue atribuido a la presencia de estructuras de polifenileno, como resultado de la recombinación de los radicales del anillo aromático y fenoles, después de la rotura de sus enlaces. Pero en nuestro caso, en este trabajo no existe ningún proceso de fotólisis, ni tampoco en el procesado de los nanocomposites se alcanzó una temperatura de procesado que llegara a la temperatura umbral de degradación térmica de la matriz polimérica. No obstante, si es de destacar que las nanopartículas de alúmina poseen una superficie de elevada reactividad. Este hecho hace que independientemente de los pre-tratamientos realizados a estas nanopartículas en medios ácidos o alcalinos, la superficie de las nanopartículas de alúmina presentan grupos OH con propiedades ácido/base de Brönsted /Lewis. Donde los O actúan como base de Lewis, mientras que por el contrario el ion Al^{3+} actúa como un ácido de Lewis. [van den Brand 2004] Asimismo, a pH cercanos al punto isoelectrico de las nanopartículas de alúmina próximos a 8.9, ver (Capítulo II), los grupos hidroxilo de la superficie de la gamma alúmina son muy activos y posibles generadores de radicales libres, como ha sido ampliamente estudiado sobre la alta actividad catalítica que tiene esta alúmina en la degradación de algunos colorantes [Ikhlaq 2012].

De este modo, con el objetivo de comparar el efecto de protección de los diferentes ácidos grasos, se ha realizado un gráfico comparativo de la diferencia de absorbancia de los diferentes nanocomposites a 375nm, longitud de onda tomada como más representativa.

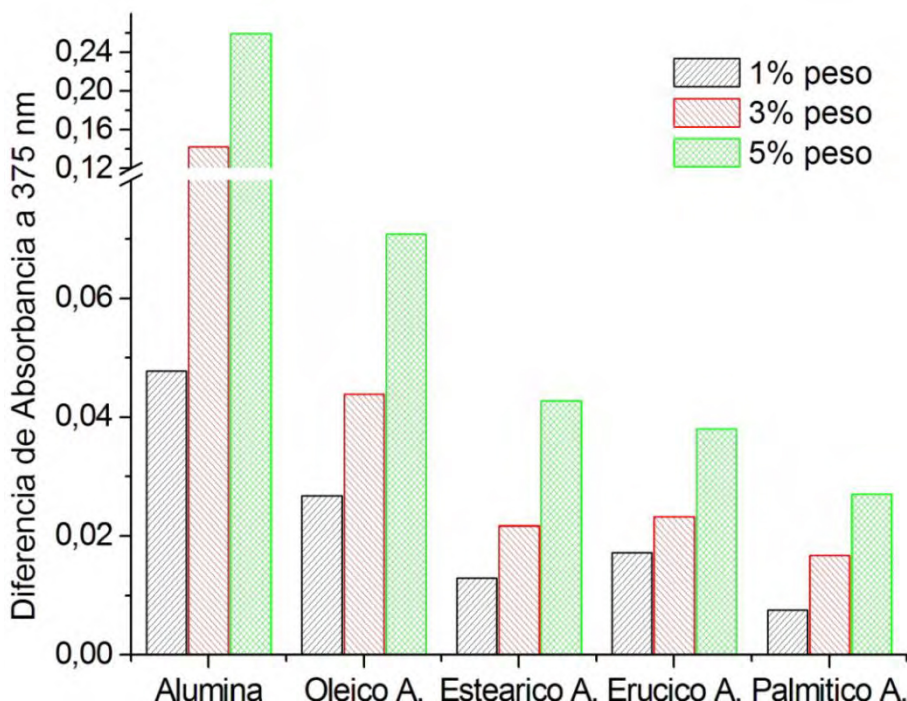


Figura V.3. Diferencia de absorbancia a 375 nm entre PSF y PSF cargada con alúmina sin modificar y alúmina modificada con varios ácidos grasos en 1, 3 y 5% w/w. Siendo el espesor del film de 0,5 mm.

En la siguiente Tabla V.III, se muestran los valores de densidad de injerto y contrariamente a lo que se debería esperar de los datos de densidad superficial de los ácidos grasos quimisorbidos en la superficie de las nanopartículas, el mayor efecto de protección (menor absorbancia) se presenta para los nanocomposites con alúmina modificada con ácido palmítico, aunque también es destacable que tanto los nanocomposites con alúmina con ácido esteárico y erúcico muestran un comportamiento muy similar.

Tabla V.3. Densidades superficiales de las nanopartículas ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Ácidos Carboxílicos	Densidades superficiales Nanopartículas ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Erúcico	2.45
Estearico	2.69
Oleico	2.75
Palmítico	3.06

No obstante, aunque no existen claras diferencias entre estos tres tipos de nanocomposites, si es muy relevante la diferencia con los nanocomposites reforzados con alúmina modificada con ácido oleico. Es cierto que en base únicamente a los estudios ópticos, no se puede ratificar una clara explicación de la reducción de la protección de este ácido oleico con respecto a los otros ácidos, pero es tentativo atribuir que la presencia de la insaturación que posee el ácido oleico podría ser más susceptible a la degradación catalítica de la superficie de las nanopartículas de alúmina. Asimismo y aunque el ácido erúcico también posee esta insaturación, sin embargo, gracias a que su cadena carbonada es más larga con 23 carbonos, esto puede ayudar a limitar el inicio de la degradación, llegando a ser más protector.

Otro efecto interesante es que los nanocomposites mantienen al menos su transparencia, como la matriz de polisulfona original. En las siguientes fotografías Figura V.4, se muestran imágenes correspondientes a la matriz de polisulfona, polisulfona cargada con alúmina y polisulfona cargada con alúmina recubierta con ácido erúcico, donde se puede observar con claridad la transparencia.

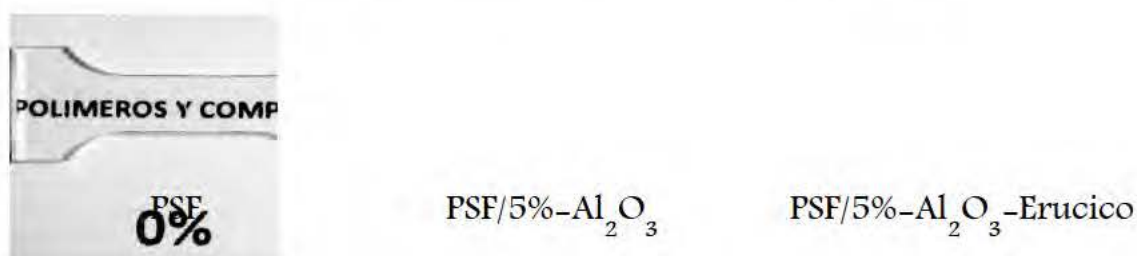


Figura. V.4 Fotos de la matriz de polisulfona y nanocomposites.

Es conocido que la falta de transparencia generalmente es atribuida a la formación de agregados de partículas primarias, con diámetros superiores a 200nm, la mitad de la banda de la longitud de onda del visible. Esto lleva a concluir que, el método de mezclado y procesado en fundido mediante micro-extrusión e micro-inyección utilizado para la preparación de los nanocomposites produce uniformes dispersiones de partículas y aglomerados que ayuda a disminuir el tamaño de los aglomerados alrededor de los 200 nm tanto para la alúmina modificada como sin modificar. Aunque es de destacar que cuando la alúmina está tratada superficialmente, la dispersión y el proceso de dispersión es más eficiente. Asimismo en el apartado V.4 de análisis fractográfico, se realiza en mayor detalle un estudio de la morfología y tamaño de partícula de los nanocomposites por SEM.

V.4 ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

Las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido, FE-SEM, de las probetas micro-extruidas, micro-inyectadas y fracturadas criogénicamente de los diferentes nanocomposites, muestran con claridad que la incorporación de nano-alúmina tratada superficialmente con los diferentes ácidos carboxílicos alifáticos de cadena carbonada C_{16} - C_{22} , ayuda a la dispersión y a contrarrestar las fuerzas de atracción entre partícula-partícula, reduciendo el tamaño de los aglomerados para la mejora de la interface entre la partícula y el polímero.

A modo de ejemplo se muestra en las Figura V.5, imágenes realizadas por FE-SEM de la microestructura del nanocomposite con alúmina sin modificar y con alúmina modificada superficialmente con ácido palmítico y oleico, todas ellas con un contenido de nanopartículas del 5% en la matriz polimérica. En la microestructura de estos nanocomposites se muestra con claridad que cuando las nanopartículas están modificadas superficialmente, existen marcadas diferencias en la interfase del nanocomposite con alúmina modificada, observándose zonas de influencia distribuidas radialmente alrededor de la nanopartículas (o aglomerado) de aproximadamente 3 micras de contorno. Un claro ejemplo se muestra en la Figura V.5 C1-C2 del nanocomposite con un 5% alúmina -ácido palmítico, manifestando la mejora de la nueva interfase creada.

La Figura V.5 -C2, corresponde a una imagen ampliada y revela una superficie rugosa en la región cercana al exterior de la oquedad, con canales que pueden indicar una propagación rápida de las grietas. Esta característica fue estudiada en una matriz de polisulfona pura [Mills 1974]. No obstante en los nanocomposites parece como la superficie se vuelve suave en la región interfacial entre polímero-partícula. Por lo que parece indicar, a pesar de nuestras evidentes limitaciones técnicas para su medida, que el modelo de ruptura y propagación de las grietas se ralentiza en una región de alrededor de 1 micra de diámetro, en los nanocomposites modificados superficialmente con ácido palmítico, lo cual podría indicar un buen contacto físico interfacial, que permitiría dar una explicación cualitativa de la relación existente en la región interfacial polímero-nanopartículas cuando hay un agente de modificador en la interfase.

Por otra parte, en el caso del nanocomposite con alúmina sin ningún tratamiento superficial, Figura V.5-A1,2 y con el mismo contenido de nanorrefuerzo al 5%, se muestra una microestructura muy porosa, con microcavidades en la región interfacial, que demuestra la falta de conectividad con la matriz, y podría aclarar algunas dudas sobre las inferiores propiedades de estos nanocomposites indicando una pobre adhesión interfacial, posiblemente causada por el aumento del tamaño de aglomerado de las nanopartículas y la pobre adhesión entre partícula y matriz polimérica.

Estas estrategias para la mejora de la región interfacial entre polímero-partícula como se verá en el siguiente capítulo VI-VII darán una mejor comprensión de la transferencia de carga eficiente entre la matriz PSF y el nanorrefuerzo modificado durante los ensayos de tracción, microdureza y propiedades a la resistencia al desgaste. Por lo tanto, los modificadores ácidos carboxílicos podrían mejorar el estado de dispersión y estabilizar el contacto de las cadenas del polímero, convirtiéndose en el factor dominante en el desarrollo de las propiedades de estos nuevos nanocomposites.

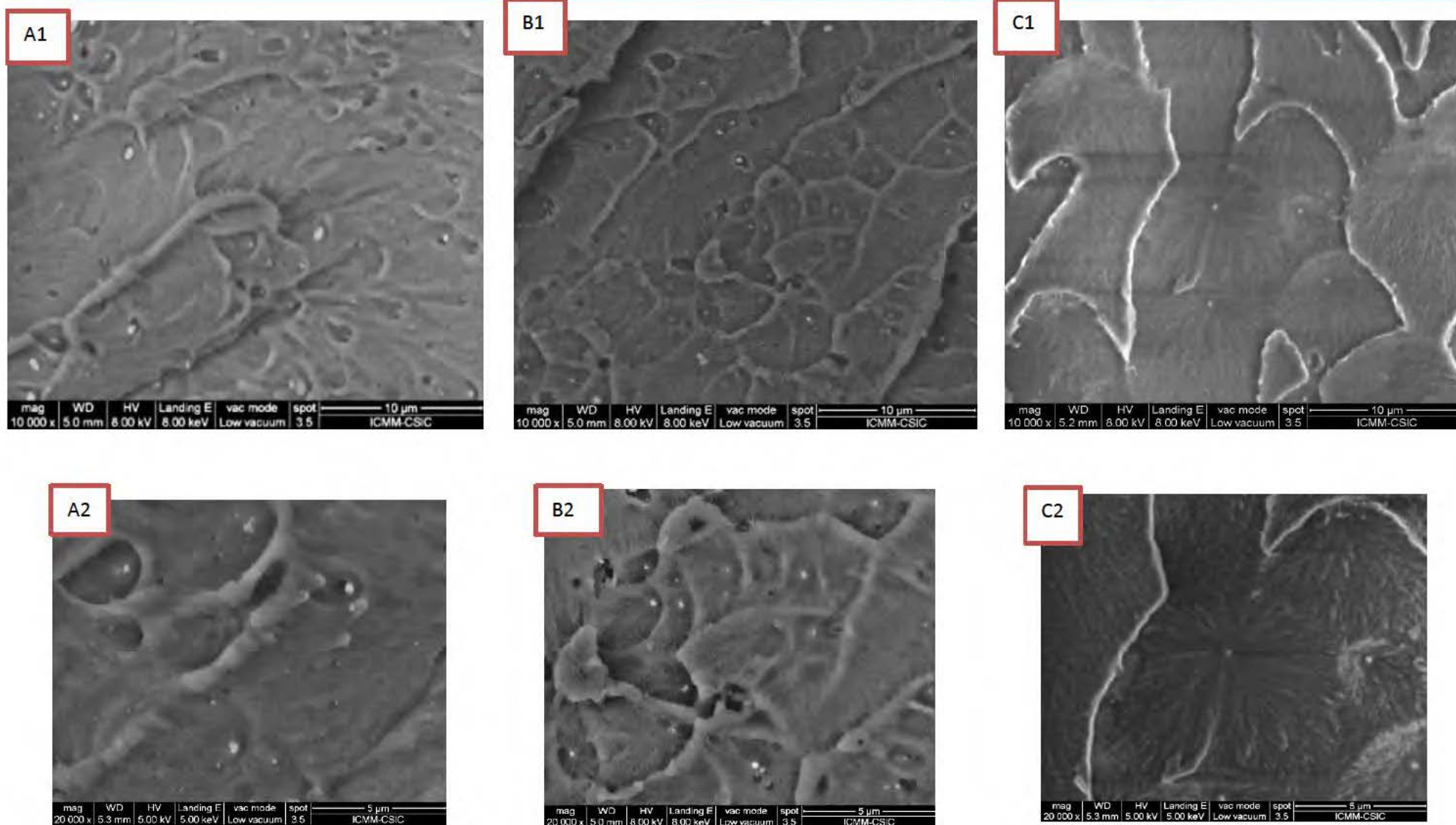


Figura V.5 Imágenes representativas FE-SEM A1, A2) nanocomposites alúmina sin modificar, B1,B2) nanocomposites alúmina modificada con ácido oleico y C1,C2) nanocomposites alúmina modificada con ácido palmítico al 5 peso % de nanopartículas

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PROPIEDADES MECÁNICAS

VI. COMPORTAMIENTO MECÁNICO.

V.I.1 CURVAS DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN

En la siguiente Figura VI.1, se presenta de manera representativa las curvas de esfuerzo-deformación medidas a 1mm/min, para el estudio del comportamiento mecánico de los nanocomposites al 2% en peso. Donde de manera clara, se puede realizar una comparación del comportamiento mecánico en cada uno de los sistemas llevados a estudio.

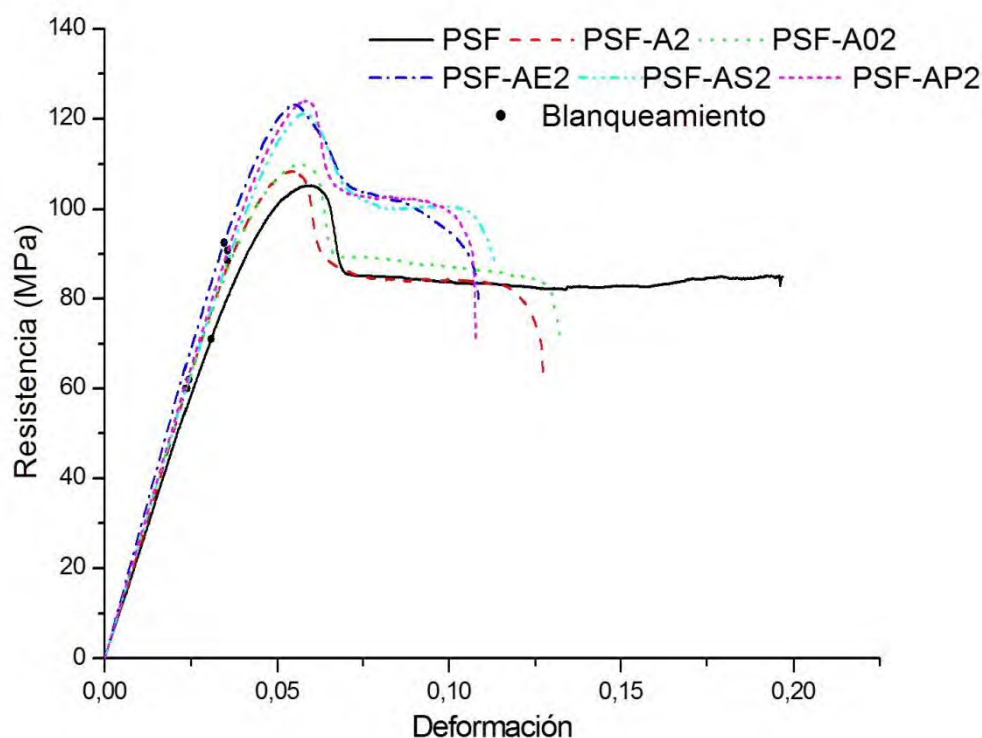


Figura VI.1. Curvas de tensión- deformación realizadas a 1mm/min para la matriz de PSF y nanocomposites a) PSF-A2 alúmina b) PSF-AO2 con ácido oleico, c) PSF-AE2 con ácido erúxico, d) PSF-AS2 con ácido esteárico e) PSF-AP2 con ácido palmítico ,al 2%, nanopartículas.

En general, la matriz de PSF a una deformación relativamente baja, donde la curva de esfuerzo-deformación comienza a desviarse de la linealidad, en el cuello de la probeta de tracción, comienza a opalescer y blanquearse. Este efecto de blanqueamiento ha sido ya estudiado con anterioridad y puede verse asociado a la formación de microcavidades difusas a lo largo de la probeta de tracción [Williams 1984]. De este modo y como se observa en la

Figura VI.1 anterior, este fenómeno aparece a un 65% de la resistencia a tracción σ_y , en el caso de la matriz de polisulfona sin nanorefuerzo.

Asimismo se puede identificar como la tensión del material decae entorno al 20%, fenómeno asociado a la progresiva y suave deformación de la probeta, coincidiendo el comienzo de la formación del cuello de estricción tan característico en este tipo de ensayos de tracción, con la rotura final a partir de $25 \pm 6\%$ de deformación. En el caso de la matriz de polisulfona cuando está cargada con nanopartículas de alúmina, y aun siendo el comportamiento de las curvas de esfuerzo-deformación muy similares, esta se reduce hasta el $14 \pm 2\%$ de deformación, independientemente del contenido de nanopartículas o el tratamiento superficial llevado a cabo. Asimismo, es muy llamativo, como muestra la Figura VI.1 anterior las variaciones en la tensión de opalescencia y otros parámetros mecánicos. Los nanocomposites preparados con alúmina sin modificar o con alúmina modificada con ácido oleico, presentan una tensión de opalescencia inferior al de la matriz de PSF, apareciendo a $0.55\sigma_y$; mientras que el resto de las muestras de nanocomposites con erúxico, palmítico y esteárico aparece a tensiones mayores, aproximadamente a $0.75 \sigma_y$.

Es conocido que la formación de micro-cavidades, precede a la nucleación y crecimiento de pequeñas fisuras o grietas, [Williams 1984], parece que este último grupo de muestras presenta una mayor resistencia a la rotura y las razones de este fenómeno están asociadas a una mayor resistencia interfacial, que será estudiado con posterioridad en el análisis fractográfico y la discusión del módulo de elasticidad, realizado en este mismo Capítulo VI.

V.I.2 MODULO DE ELASTICIDAD.

En la siguiente Tabla VI.1 se representan los valores del módulo de Young E (MPa) para los nanocomposites al 1-5% en peso de alúmina, y la matriz de PSF medidos experimentalmente. Asimismo tal y como se muestra en la Tabla VI.2 en relación a la variación relativa del módulo de Young ($1 - E_c/E_M$, donde el subíndice c y m se refieren a los nanocomposites y la matriz de PSF medidos experimentalmente, respectivamente). En estos datos estadísticos podemos

observar grandes variaciones del módulo de elasticidad $E(\text{Mpa})$, de los diferentes nanocomposites llevados a estudio.

Tabla VI.1 Módulo de Young E(MPa) de nanocomposites del 1 al 5% en peso, y la matriz de PSF medidos experimentalmente, con alúmina modificada con los diferentes ácidos

Muestra	Palmítico		Esteárico		Alúmina		Erucico		Oleico		
Módulo de Young E(MPa)											
PSF			2440		±50,4						
A1	2580,6	±42,3	2556,8	±42,3	2420	±71,98	2530	±70,3	2501	±32,01	
A2	2590,7	±53,1	2590,6	±52,16	2430	±52,36	2560	±63,7	2498	±36,2	
A3	2604,3	±62,2	2503,2	±32,19	2394	±60,56	2586	±58,6	2515	±56,54	
A4	2582	±60,6	2535,8	±63,01	2370	±43,63	2546	±42,8	2490	±61,96	
A5	2579,1	±52,4	2499,2	±52,07	2390	±51,76	2525	±32,6	2487	±40,69	

Tabla VI.2 Variación relativa del Módulo de Young ($1-E_c/E_M$)

Muestra	Palmítico		Esteárico		Alúmina		Erúcico		Oleico	
Variación relativa del Módulo de Young (1-Ec/Em)										
PSF	-		-		-		-		-	
A1	0,0576	±0,0392	0,0479	±0,0390	-0,0082	±0,0500	0,0369	±0,0502	0,0250	±0,0343
A2	0,0618	±0,0437	0,0617	±0,0433	-0,0041	±0,0420	0,0492	±0,0478	0,0238	±0,0360
A3	0,0673	±0,0475	0,0259	±0,0344	-0,0189	±0,0451	0,0598	±0,0459	0,0307	±0,0445
A4	0,0582	±0,0467	0,0393	±0,0473	-0,0287	±0,0379	0,0434	±0,0391	0,0205	±0,0465
A5	0,0570	±0,0433	0,0243	±0,0425	-0,0205	±0,0414	0,0348	±0,0347	0,0193	±0,0377

En la siguiente Figura VI.2, se ha representado el incremento de los valores del módulo para los nanocomposites con un 2% en peso de nanopartículas modificadas, donde se observa claramente los beneficios del tratamiento superficial. Las muestras cargadas con alúmina sin modificar presentan una clara disminución en el módulo de elasticidad, mientras que el incremento notable del módulo de elasticidad con alúmina modificada (entorno al 6% para cuando la alúmina se ha modificado con ácido palmítico y esteárico), revela un efecto positivo de la presencia de los ácidos injertados en la nanopartícula, manifestándose como un aumento de la rigidez, siendo los sistemas de nanocomposites con ácido oleico una excepción.

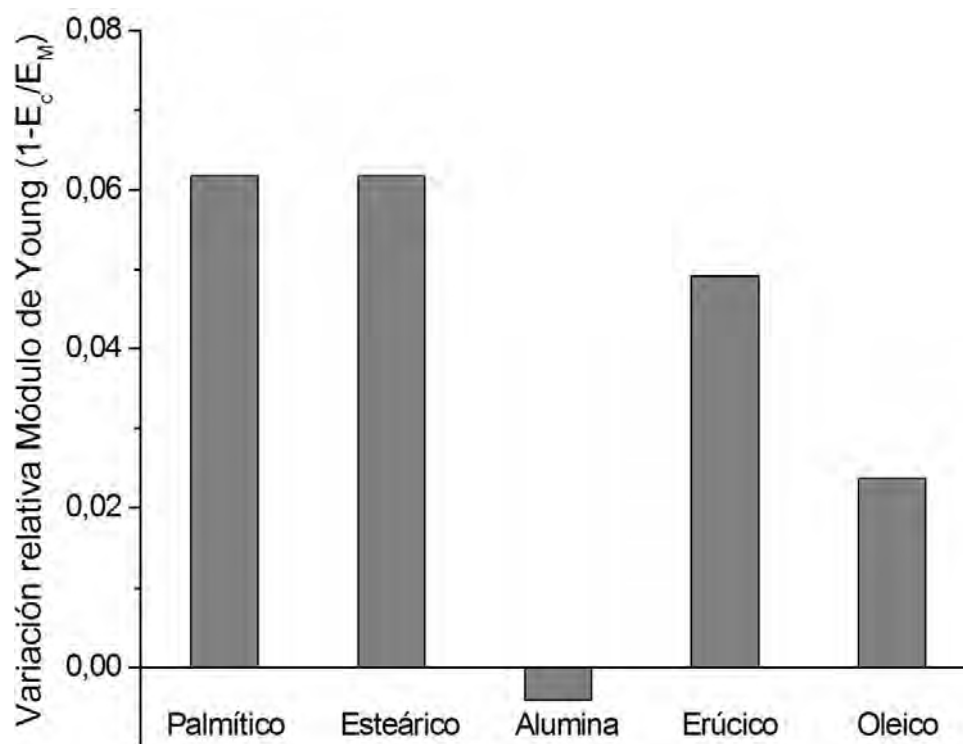


Figura VI.2 Variación relativa del Módulo de Young de PSF con 2% en peso de nanopartículas.

En estudios realizados hace unos años por Allara y Nuzzo [Allara 1985] de las propiedades físicas de los ácidos n-alcanoicos adsorbidos sobre una superficie inorgánica de alúmina reveló, que por encima de 11 átomos de carbono, todos los ácidos presentan estructuras de empaquetamiento similares y con la misma baja energía superficial. Parece llamativo como la matriz polimérica de PSF, no percibe de la misma forma la presencia de los cuatro ácidos

carboxílicos, teniendo en cuenta que poseen una naturaleza físico-química similar, al menos los dos saturados y los dos insaturados, siendo claramente diferente el comportamiento observado para el ácido oleico. En principio, y en base a experiencias realizadas (ver Capítulo III), esta diferencia podría radicar en la capacidad de cristalizar de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos, exceptuando la del ácido oleico. Es de destacar que dada la baja fracción volumétrica de nanopartículas en el polímero y la débil interacción interfacial esperada entre la matriz PSF y la superficie de las nanopartículas, los incrementos relativos en el módulo de Elasticidad (MPa) sean tan elevados.

Por esta razón, se llevó a cabo el cálculo teórico de los valores del módulo utilizando los modelos teóricos de la micromecánica aplicados a nanocomposites reforzados con partículas esféricas [Cahn 1993]. Estos estudios teóricos, sugieren que bajo condiciones de contacto interfacial entre las nanopartículas y la matriz polimérica, previsiblemente débiles, como en nuestros sistemas nanoestructurados llevados a estudio, se puede demostrar en base a la expresión matemática de Ecuación VI.1.[Cahn 1991; Mark 2007] para la valorización del módulo inferior del nanocomposite relativo al de la matriz (G_c/G_M) :

$$\frac{G_c}{G_M} = 1 + \frac{\phi \left(\frac{G_p}{G_M} - 1 \right)}{1 + \left(\frac{2}{15} \right) (1 - \phi) \left(\frac{4 - 5\nu_M}{1 - \nu_M} \right) \left(\frac{G_p}{G_M} - 1 \right)}$$

Ecuación VI.1. Módulo inferior del nanocomposite relativo al de la matriz (G_c/G_M).

Donde:

- G y ν son el módulo de cizalla y coeficiente de Poisson, respectivamente.
- ϕ es la fracción de volumen de nanopartículas.

Siendo, los subíndices c , p y m corresponden al composite, la partícula y la matriz polimérica respectivamente.

La fracción de volumen de nanopartículas en la matriz de PSF, puede ser calculado en base a la siguiente expresión ecuación VI.2.:

$$\phi = \left[1 + \left(\frac{1-\omega}{\omega} \right) \frac{\rho_P}{\rho_M} \right]^{-1},$$

Ecuación VI.2. Fracción de volumen, nanopartículas en la matriz de PSF.

Donde, ω es la fracción en masa de partículas y la matriz. La densidad de la matriz de polisulfona PSF, ρ_M se tomó como 1.23 g cm^{-3} y las densidades de las partículas se encuentran reflejadas en la Tabla III.9 del Capítulo III, de esta memoria. De este modo y utilizando los datos que aparecen en la siguiente Tabla VI.3 y reescribiendo la ecuación VI.1, en su forma Halpin-Tsai [Cahn 1993] se obtiene la siguiente ecuación VI.3.

$$\frac{G_C}{G_{M^*}} = \frac{1 + \phi \xi \chi}{1 - \phi \xi \chi}$$

Ecuación VI.3

Donde:

$$\xi = \frac{7 - 5\nu_M}{8 - 10\nu_M}$$

$$\chi = \frac{G_p - G_{M^*}}{G_p - G_{M^*} \xi}$$

G_{M^*} , se refiere al módulo de cizalla de la matriz de polisulfona en el estado de referencia verdadero, que es desconocido. Las constantes elásticas, el módulo de poisson y los módulos de cizalla conocidas [Warfield 1972; Auerkari 1996] se muestran en la siguiente Tabla VI.4.

Tabla VI.4: Constantes elásticas, el módulo de poisson y los módulos de cizalla conocidas

[Warfield 1972; Auerkari 1996]

	E(GPa)	ν	G(GPa)
Alúmina	401	0.23	163
Polisulfona	2.44	0.42	0.845

Calculando el módulo de elasticidad E (Gpa) de las nanopartículas de alúmina, en base a $E=2G(1+\nu)$. Asumiendo que la matriz de PSF y los nanocomposites tienen un coeficiente de Poisson muy similar, $\nu_M = \nu_C = 0.42$ respectivamente, y suponiendo que el recubrimiento orgánico no modifica sustancialmente el comportamiento mecánico de las nanopartículas de alúmina, entonces $\nu_a = \nu_p = 0.21$ y $E_a = E_p = 4 \cdot 10^5$ MPa (donde los subíndices a y p , se refieren a alúmina y partícula modificada, respectivamente) y usando el módulo de Young medido para PSF ($E_M = 2440$ MPa). De este modo la ecuación VI.1, puede ser reescrita de la siguiente forma: la ecuación VI.4:

$$E_C = E_M^* \frac{1 + a(E_M^*, E_a, \nu_M, \nu_a)\phi}{1 - b(E_M^*, E_a, \nu_M, \nu_a)\phi}$$

Ecuación VI.4 Modulo Young E_C (Mpa), con respecto al modelo teórico micro mecánico

Donde:

E_M^* es el módulo de Young para el estado de referencia verdadero, y a , b coeficientes numéricos que dependen de las propiedades intrínsecas del material y de E_M^* . Para disoluciones diluidas ($\phi \rightarrow 0$) y nanorefuerzos perfectamente rígidos ($E_p \gg E_M$) y una matriz incompresible, la ecuación VI.4 se transforma en la ecuación Einstein-Smallwood:

$$\frac{E_C}{E_M^*} = 1 + A (E_M^*, E_a, \nu_M, \nu_a)\phi \quad \text{Ecuación VI. 5.}$$

Donde la pendiente A tiene un valor de $5/2$ para partículas perfectamente rígidas suspendidas en una matriz incompresible [Mark 2007]. El hecho de utilizar el valor calculado de E_M^* es debido a que los modelos de micro-mecánica para materiales compuestos con partículas, en general, utilizan la matriz polimérica como base de referencia y en la actualidad están sujetos a debate.

Esta teoría necesita que las propiedades isotrópicas de la matriz de PSF de origen deban ser las mismas que para el nuevo nanocompuesto. Sin embargo, en contradicción a dicha teoría cuando los nanocomposites son preparados mediante moldeo por inyección, este requisito no se cumple, debido a las perturbaciones del flujo extensional inducido por la presencia de nanopartículas en el estado fundido. Algunos estudios reológicos en estado fundido de nanocomposites cargados con *whiskers* o nanopartículas esféricas [Chen 2006; Chen 2007] muestran cambios drásticos en el comportamiento reológico de la matriz polimérica en diferentes localizaciones del recorrido, por ejemplo en la boquilla del equipo de inyección, provocando ciertas diferencias en el llenado, la temperatura y caída de presión en el molde de inyección.

En nuestro caso, si existe una buena interacción localizada entre los segmentos de cadena de la matriz de PSF y los modificadores orgánicos, al permanecer la temperatura del molde muy por debajo de la temperatura de transición vítrea de la PSF (~ 189 °C), y siendo el volumen de la pieza a inyectar pequeño y el proceso de enfriamiento rápido, de tan solo unos 20 s, se podría decir que en cierta medida se conserva la orientación de las cadenas originadas en el estado fundido. Como consecuencia, las propiedades mecánicas del polímero serán por tanto diferentes que en ausencia de nanopartículas.

Este fenómeno es lo que se ha encontrado en un reciente estudio sobre el efecto del flujo extensional en mezcla directa en fundido de polímeros, donde las propiedades mecánicas finales de varios sistemas de polímero y nanotubos de carbono se vieron ampliamente mejoradas debido en gran medida a la variación del flujo extensional en el proceso de inyección [Dintcheva 2011]. Con estas ideas en mente, en este trabajo el estado de referencia para los nanocompuestos cargados con nanopartículas, debería corresponder al mismo flujo extensional que la matriz de polisulfona de origen, y medirlo experimentalmente no es posible, sin embargo se puede estimar utilizando la ecuación VI.4, válido para suspensiones diluidas. De esta manera y en bases a cálculos iterativos para la estimación de los coeficientes numéricos a , b se procede al cálculo de E_M^* . Este método proporciona un medio para obtener

la constante de normalización E_M^* y se aplicó a todos los sistemas estudiados en este trabajo, obteniéndose un valor promedio de E_M^* de 2510 ± 40 MPa, que es 3% mayor que el valor medido de la polisulfona. Aunque esta variación es pequeña, en términos absolutos es importante considerarlo para analizar correctamente los datos experimentales. El módulo de elasticidad y los resultados para el factor de mejora del módulo calculado como E_c/E_M^* se presentan en la Figura VI.3

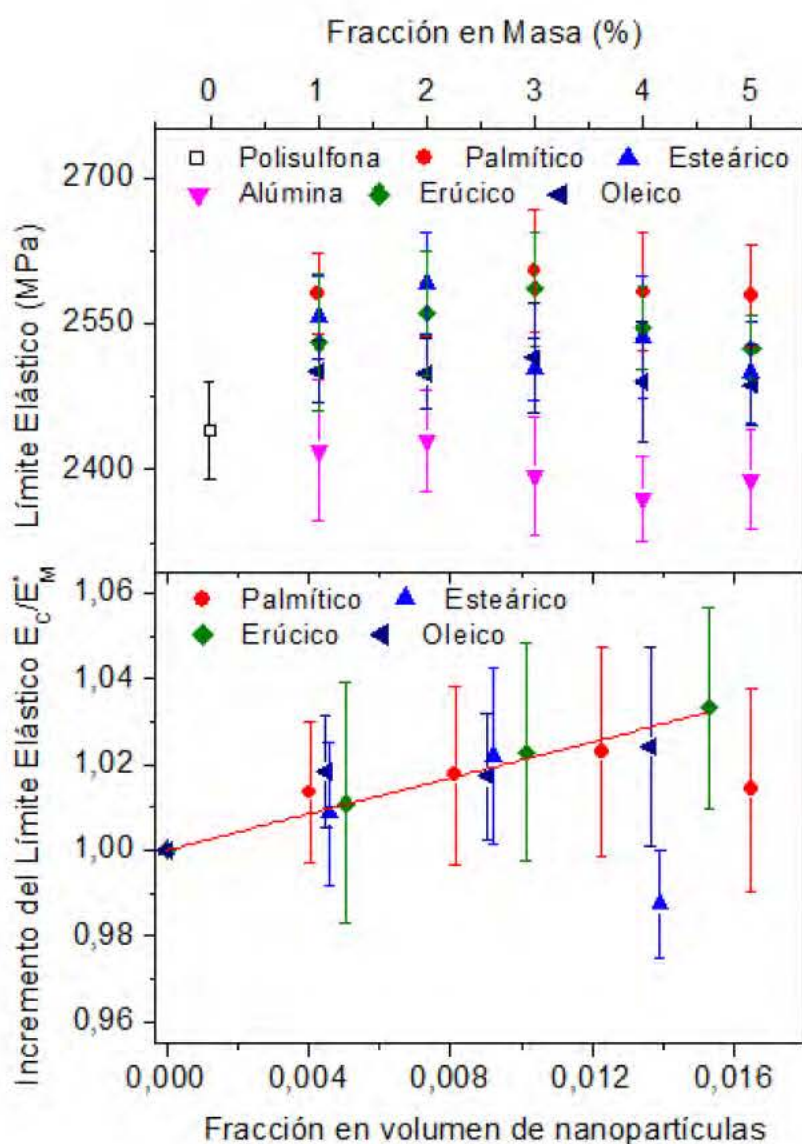


Figura VI.3 Módulo de Young (arriba) y aumento de E_c relativo a E_M^* calculado de los nanocompuestos.

A modo de ejemplo, (ver tabla VI.5) el máximo aumento porcentual que puede llegar a ser alcanzado es de un 1.5% para una carga del 2% de nanopartículas en peso, mientras que experimentalmente para este nanocomposite se obtuvo una mejora de más del 6% cuando la nanopartícula se modifica con ácido palmítico

Tabla VI.5 Incremento porcentual del módulo de Young E_c en nanocomposites según ecuación

VI.4.

Muestra	ϕ	Aumento porcentual TEÓRICO (E_c)
A1	$3,10^{-3}$	0,77%
A2	$6,2 \cdot 10^{-3}$	1,55%
A3	$9,40 \cdot 10^{-3}$	2,35%
A4	$1,30 \cdot 10^{-3}$	3,25%
A5	$1,60 \cdot 10^{-3}$	4,00%

Comparado con el rango de datos en la Tabla VI.2, parece llamativo que estos valores son entre dos y cuatro veces inferiores que los valores de mejora del módulo de elasticidad medidos experimentalmente. Estas discrepancias se han atribuido a la orientación de las cadenas en el proceso de microinyección, como se explica más adelante.

Es significativo, salvo en el caso de los nanocomposites con alúmina sin modificar, que todos los nanocomposites muestran un valor de módulo de elasticidad ligeramente superior hasta alcanzar un *plateau* aproximadamente en el 3% en peso de nanopartículas de alúmina. En este contexto, es destacable señalar que por encima de este contenido, el módulo del nanocomposite disminuye. Esto parece ser común en muchos nanocompuestos poliméricos y generalmente se atribuye a la formación de aglomerados. Según el trabajo realizado por Witten, Rubinstein y Colby [Witten 1993], justifican este fenómeno a la energía elástica almacenada en la región cercana a los aglomerados de nanopartículas, de forma que el

módulo elástico de los aglomerados va influenciar fuertemente las nuevas propiedades del nanocomposite en base a la geometría y la dimensión fractal de los aglomerados.

Suponiendo un tamaño de aglomerados entorno a los 200 nm para nuestros nanocomposites (ver propiedades ópticas del Capítulo V) y teniendo en cuenta que el diámetro medio de nuestras nanopartículas es de 50 nm, se puede estimar el módulo de Young de los aglomerados a partir de $G = E(a/R)^4 \approx 1.5 \text{ GPa}$, (siendo G y E, el módulo de cizalla y el módulo de elasticidad, resultando ser menor que el módulo de la matriz de PSF. Esta simple deducción explica la razón de porqué la matriz de polisulfona no puede alcanzar una sustancial mejora en su módulo de elasticidad.

A partir de la representación lineal de los datos obtenidos utilizando la ecuación VI.5 (Figura VI.3 abajo) para las menores fracciones en volumen (hasta fracciones en volumen de $\phi = 0.016$) utilizando $E_{M^*} = 2510 \pm 40 \text{ MPa}$. Con los datos experimentales el valor de la pendiente A es de 2.11 ± 0.12 . La estimación teórica a partir del valor calculado de E_{M^*} , es de 2.21 que está en excelente acuerdo con el resultado experimental y confirma que la mejora por parte del nanorefuerto se puede explicar, como se esperaba, en términos del modelo micro-mecánico del límite inferior, es decir, no hay casi ninguna adherencia entre las partículas y la matriz.

VI.1.3 TENSIÓN DE FLUENCIA

El análisis de la resistencia a tracción revela un papel importante de la zona interfacial. La resistencia a tracción en base a los resultados obtenidos en los nanocompuestos puede demostrar un balance de dos efectos opuestos: las partículas actúan como concentradores de tensión o como barreras al crecimiento de grieta. Comúnmente se ha demostrado que en el caso de la no adherencia entre las partículas y la matriz, el primer efecto predomina y la tensión o resistencia a tracción generalmente disminuye [Fu 2008] En la Figura VI.4 se ha representado los valores experimentales de la tensión de fluencia y su incremento y el aumento claro de la tensión de fluencia sugiere una mejora interfacial capaz de transferir eficazmente las tensiones a través de ella, con el contenido de nanopartículas modificadas.

De esta Figura VI.4 parece estar claro, que la alúmina sin modificar y los sistemas con ácido oleico, tienen una menor resistencia que en el caso de los sistemas palmítico, erúxico o esteárico. Esto concuerda con el blanqueamiento de las probetas caracterizadas mecánicamente a tracción anterior observado (Figura VI.3) para estos sistemas. Con el módulo de Young, el incremento máximo se logra también para el sistema palmítico aunque el aparente incremento relativo es más alto alrededor del 20%. También se puede observar que incluso los nanocompuestos cargados con alúmina sin modificar muestran un aumento moderado de resistencia a tracción.

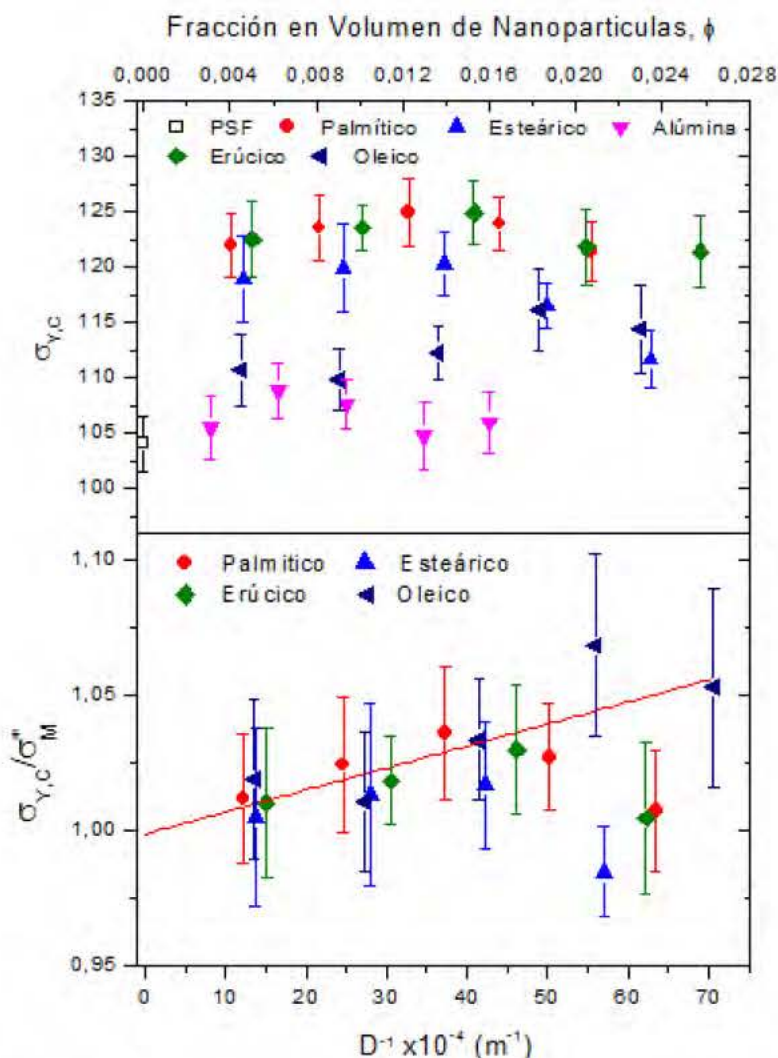


Figura VI.4: Tensión a fluencia (arriba) y aumento relativo de la tensión a fluencia de los nanocomposites.

Coherente con el análisis de datos del módulo de Young, nuestra hipótesis sobre un estado de referencia diferente funciona para el módulo de elasticidad, un estado de referencia diferente debe considerarse también para la resistencia a la tracción. Entre los modelos utilizados para explicar resistencia a tracción en los nanocomposites, se encuentra los propuestos por Young y Fu [Young 1977; Fu 2008] que permitieron la comparación entre los distintos sistemas. Según este modelo la resistencia a la tracción de un compuesto es una función de la distancia entre partículas D , como se muestra en la siguiente ecuación VI.6

$$\sigma_c = \sigma_M + \frac{S}{D} \quad \text{Ecuación VI. 6}$$

Donde:

D puede calcularse a partir del diámetro de la partícula primaria $d_p (\approx 50\text{nm})$ y la fracción en volumen de partículas ϕ , como $D = 2d_p(1 - \phi)/3\phi$. (los valores calculados aparecen en la Tabla VI.6), siendo, S una constante que depende de la adhesión interfacial. La linealización de σ_c en el intervalo de $0 \leq \phi \leq 0.02$ como función de D^{-1} ha sido realizada para conocer el valor de tensión de fluencia de la matriz de referencia, σ_M^* .

Tabla VI.6. D (m) calculado a partir del diámetro de la partícula primaria d_p y la fracción de volumen de partículas ϕ .

Muestra	D (m)
A1	$8,21 \times 10^{-06}$
A2	$4,06 \times 10^{-06}$
A3	$2,68 \times 10^{-06}$
A4	$1,99 \times 10^{-06}$
A5	$1,57 \times 10^{-06}$

De este modo el valor promedio de $\sigma_M^* = 117 \pm 6$ MPa, que es un 13% superior a la tensión de fluencia de la polisulfona de origen, que fue de $\sigma_M = 104 \pm 3$ MPa. Los valores de σ_C/σ_M^* en función de D^{-1} se encuentran representados en la Figura VI.4; la línea recta corresponde a la representación de la ecuación VI.6 que dio una pendiente de $S = (9.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$ MPa·m. Como era de esperar, este valor es más pequeño que otros datos publicados en torno a $1 \cdot 10^{-3}$ [Fu 2008] para epoxi reforzada con fibras de vidrio tratadas con silano, donde la adherencia entre las partículas y la matriz es más fuerte que en nuestros nanocomposites.

VI.2 MICRODUREZA.

La determinación de las propiedades mecánicas, a partir de las técnicas de indentación, se llevó a cabo mediante los ensayos realizados de microdureza Vickers HV (0.2), según el protocolo de realización descrito en el capítulo II, de esta memoria.

El estudio de microdureza muestra relativas diferencias entre los nanocomposites con alúmina y modificada con los diferentes ácidos carboxílicos y la matriz de polisulfona sin nanopartículas. Tal y como muestra la siguiente Tabla VI.7, los valores de microdureza Vickers (HV2) de los diferentes sistemas estudiados, con claridad muestran que se alcanza un considerable aumento en la microdureza cuando la matriz de PSF contiene nanopartículas de alúmina a partir del 1% en peso, manteniendo este comportamiento con el incremento del contenido de nanopartículas hasta el 5%, como muestra la Figura VI.5 y estando en concordancia con los valores obtenidos anteriormente en el comportamiento mecánico a tracción de estos nanocomposites.

Tabla VI.7 Valores de microdureza Vickers HV0.2(MPa)

	Ac. Palmítico	Ac. Oleico	Alúmina	Ac. Esteárico	Ac. Erúcico
HV 0.2 (MPa)					
PSF	15,60 ± 0,49				
A1	18,66 ±0,49	17,39 ±0,45	17,66 ±0,44	18,02 ±0,30	18,56 ±0,36
A2	19,20 ±0,48	17,91 ±0,40	18,48 ±0,37	18,58 ±0,30	19,05 ±0,31
A3	19,53 ±0,45	18,14 ±0,45	18,56 ±0,40	19,11 ±0,29	19,60 ±0,34
A4	19,63 ±0,49	18,39 ±0,59	18,96 ±0,25	19,07 ±0,26	19,53 ±0,30
A5	19,17 ±0,50	18,17 ±0,39	18,92 ±0,32	19,01 ±0,32	19,20 ±0,33

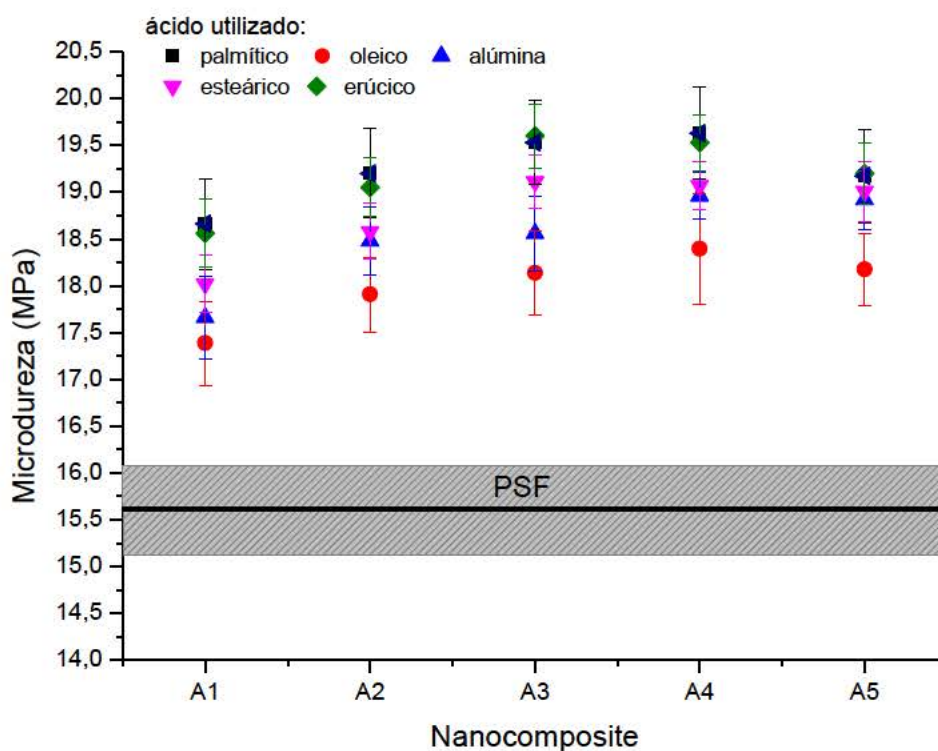


Figura VI.5 Microdureza Vickers HV0.2(MPa) de los nanocomposites y de la matriz de PSF (representado como una banda) en función del contenido de alúmina del 1 al 5 % en peso.

En cada uno de los sistemas estudiados, cabe destacar que la microdureza del material aumenta con la incorporación de nanopartículas en el polímero de origen, hasta llegar a un *plateau* entorno al 3-4% en peso alúmina en la matriz de PSF. Esto parece ser común en muchos nanocompuestos de matriz polimérica y generalmente se atribuye a la formación de aglomerados [Witten 1993]. Es conocido, que las nanopartículas de alúmina incluidas dentro de una matriz polimérica en baja proporción, aumenta su dureza como en el caso de PEEK, PMMA, [Kuo 2005; Goyal 2008; Hu 2009], polímeros de alto valor añadido como la matriz de polisulfona PSF.

En el estudio realizado por Goyal y co. [Goyal 2008] sobre PEEK con micro y nanopartículas de materiales cerámicos, los valores de microdureza se evalúan y correlacionan con las ecuaciones semi-empíricas del modelo de Halpin-Tsai modificado. De este modo, los resultados pueden explicarse mediante un modelo de dos fases. Donde, en una primera aproximación, un material compuesto puede verse formado por una matriz blanda (fase amorfa) y el nanorefuerzo rígido (fase cristalina). Utilizando este estudio, el aumento del contenido de nanopartículas incrementará la resistencia a la deformación plástica. Obviamente, este modelo es una aproximación muy simple y no tiene en cuenta que la deformación de polímeros juega un papel esencial, y otras características estructurales como el efecto de confinamiento de las cadenas de polímero en la región interfacial partícula-polímero.

El aumento de la microdureza de los nanocomposites, obviamente es atribuido a la mayor microdureza de Al_2O_3 (~2100 MPa), 100 veces superior a la dureza Vickers de la polisulfona. La distribución uniforme de las nanopartículas de alúmina y la disminución de la distancia entre partículas con el aumento de carga en la matriz, resulta en un aumento de la resistencia a la indentación del nanocompuesto. A bajos contenidos de nanopartículas, la resistencia a la indentación es un resultado directo de la interacción partícula-matriz, sin embargo, a altos contenidos de nanopartículas las interacciones partícula-partícula también habrá que tenerla en cuenta, causando desviaciones de la estimación a partir de una simple regla de mezclas.

Además la regla de mezcla no contempla ni la forma de las nanopartículas ni la distribución de tamaños.

Teniendo en cuenta la microdureza Vickers de la PSF determinada en este trabajo de 15,2 MPa y un valor de la microdureza de la γ -alúmina de 2100 MPa [Lysenko 2014] se puede predecir la microdureza para el nanocomposite aplicando la simple regla de mezcla modificada [Goyal 2008] :

$$H_c = \beta H_f V_f + H_m V_m \quad \text{Ecuación VI.7}$$

Donde β es el factor de resistencia, el cual depende de la relación de aspecto y la distribución de las nanopartículas en la matriz. Goyal y colaboradores [Goyal 2008] reportaron valores de β entre 0,03 y 0,05 para composites de PEEK y alúmina de tamaño nano y micro respectivamente. En la figura VI.6 se ha representado los valores de H_c determinados por la Ecuación VI.7 .

Utilizando la ecuación de Halpin-Tsai aplicada a la microdureza reemplazando los símbolos del módulo por los de dureza, tenemos:

$$H_c = H_M \left[\frac{1 + \xi \eta \phi_p}{1 - \eta \phi_p} \right] \quad \text{Ecuación VI.8}$$

Donde $\eta = [(H_p/H_M - 1)/(H_p/H_M + \xi)]$ y ξ se calcula a partir de la ecuación VI.8 mostrada en el tratamiento de los datos de módulo de elasticidad, y que tiene un valor de 1,1. En la figura VI.6 se ha representado los valores calculados de H_c para el nanocomposite con alúmina modificada con ácido palmítico.

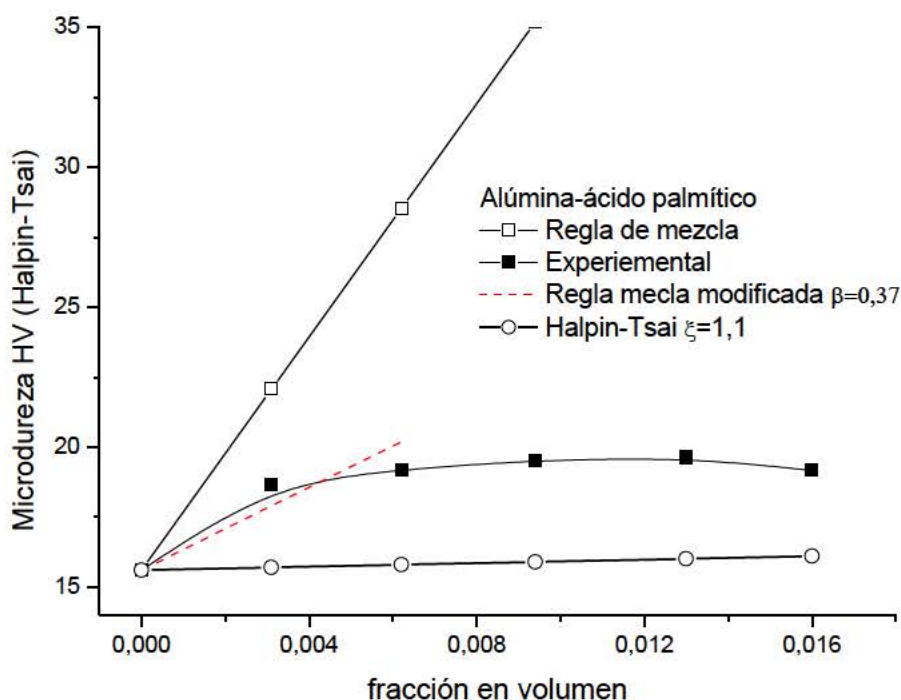


Figura VI.6 Datos experimentales y estimados según la reglas de mezclas, y modelo Halpin-Tsai (descritos en el texto) para el nanocomposite con alúmina-ácido palmítico.

Como se puede ver en la Figura VI.6, la microdureza estimada por el modelo de Halpin-Tsai es menor que la experimental. En la gráfica VI.6 también se ha representado la correlación de los datos experimentales aplicando la regla de las mezclas modificada (ecuación VI.8). Solo ha sido posible hacerlo para bajas fracciones en volumen, y no se obtuvo una buena correlación. Hay que añadir además que el valor de β obtenido en este trabajo es mucho mayor que los obtenidos en la bibliografía para nanocomposites, lo que sugiere que las nanopartículas están formando agregados, puesto que los valores de β son mayores para micro-composites [Goyal 2008].

Resultados similares al de la Figura VI.6 se han encontrado para los nanocomposites formados con alúmina modificada con el resto de los ácidos, excepto para el ácido oleico, que los valores experimentales son ligeramente inferiores.

En este contexto y a partir de los resultados obtenidos de comportamiento mecánico y microdureza, y revisando la bibliografía hasta la actualidad, no se han desarrollado estudios de experiencias realizadas donde la cadena hidrocarbonada injertada en la superficie de las nanopartículas pueda llegar a crear una estructura ordenada en la región interfacial, y cómo esta disposición puede afectar claramente al comportamiento mecánico de la matriz polimérica. A pesar de nuestras evidentes limitaciones técnicas para la medida de estas estructuras ordenadas en la superficie de las nanopartículas, podemos considerar un modelo que permite dar una explicación cualitativa de la relación existente entre las propiedades mecánicas y la microdureza de los nanocomposites, porque es evidente que existe un refuerzo interfacial que provoca un aumento en el módulo y en la dureza del nanocomposite superior al que predice el modelo de Halpin-Tsai.

A la vista de los resultados, en nuestros nanocomposites se puede proponer tres regiones: a) la región cristalina formada por el nanorefuerzo (núcleo de la nanopartícula de alúmina; b) la región interfacial formada por cadenas o segmentos de cadena dispuestos en una conformación que puede llegar a permitir un empaquetamiento estable de las cadenas y por tanto la creación de nanocristales en la superficie de las nanopartículas; c) la región amorfa perteneciente a la matriz de PSF con una disposición de las cadenas desordenada u ovillada.

Centrando la atención en los diferentes sistemas nanoestructurados estudiados, de la Figura VI.6 anterior, y destacando las medidas de microdureza obtenidas sobre todas las muestras con palmítico, erúico y esteárico estos pueden liderar un ligero aumento en la microdureza en torno a un 20% con valores comprendidos $19 \pm 0,6$ MPa. Entre las muestras estudiadas y aun siendo los ácidos carboxílicos muy similares en su estructura química [Allara 1985], la presencia o ausencia de estos modificadores en la superficie de las nanopartículas, pueden llegar a liderar diferencias en el comportamiento mecánico del material final. En el caso de los sistemas nanocomposites cuyo agente de tratamiento superficial es el ácido oleico, este tiene un efecto ligeramente inferior en la microdureza del nuevo nanocomposite en torno a $17 \pm 0,6$ MPa, aunque este valor está dentro de los valores de error de medida, comparado con los

otros agentes de tratamiento superficial. Esta ligera disminución en los valores de microdureza puede ser atribuido a las diferencias en la región interfacial, entre polímero-nanopartícula. En el caso de los sistemas polisulfona-alúmina-ácido oleico no existe una región de alta densidad que favorezca la creación de la estructura nanocristalina en la superficie de las nanopartículas. Esto es así debido a la estructura de la monocapa de oleico en la superficie de las nanopartículas. En principio, y en base a experiencias realizadas (ver capítulo III) sabemos que los ácidos carboxílicos quimiadsorbidos sobre las superficies de las nanopartículas pueden llegar a cristalizar. Estas regiones cristalinas no pueden fácilmente predecirse ya que se necesita una fuerte reducción entrópica para su formación, donde claramente dependen del pequeño tamaño de los cristales y de las propiedades físico-químicas de la monocapa creada alrededor de la nanopartícula. Asumiendo que las propiedades de fusión de estos nanocristales son similares a sus correspondientes fases cristalinas de los ácidos carboxílicos en estado puro y teniendo en cuenta los puntos de fusión que se muestra en el Capítulo II de caracterización, parece claro que a temperatura ambiente, temperatura de la realización de los ensayos de caracterización mecánica, el ácido oleico no puede cristalizar. Por esta razón, su estado más favorable entrópicamente sería el estado líquido mientras que el resto de los ácidos, se están favorecidos a la formación de estructuras ordenadas y empaquetamiento de sus cadenas. Por tanto podía llegarse a la conclusión que el estado de agregación de las cadenas hidrocarbonadas puede ser el origen de las diferencias tan claras en el contacto interfacial en los diferentes sistemas estudiados.

En conclusión, en el caso de los nanocomposites con alúmina-ácido palmítico y erúcico existe una mejora entorno a un 20% comparando los resultados con la matriz de PSF de origen. Sin embargo, a pesar de nuestras evidentes limitaciones técnicas para su medida, el modelo considerado permite dar una explicación cualitativa de la relación existente entre la microdureza y los nanocomposites desarrollados.

VI.3 SMALL PUNCH TEST (SPT).

Aunque esta técnica de caracterización mecánica no ha sido muy utilizada para nanocomposites poliméricos, es conocido que puede encontrarse una buena correlación entre la resistencia a la tracción, cizalla y propiedades de los materiales por SPT para una amplia gama de polímeros biocompatibles (PEEK, UHMWPE, PMMA), [Kurtz 1997; Giddings 2001] [Dunne 2006; Jaekel 2011] y también en nanocomposites UHMWPE/ fibras de carbono [Mehta 2011] estudiados hasta fractura.

Los experimentos SPT fueron realizados bajo norma ASTM-F2183. Con las condiciones de medida que se detallan en el capítulo II. Estos se llevaron a cabo principalmente para medir y comparar el comportamiento mecánico a rotura de la matriz de polisulfona y los diferentes nanocompuestos. En la Figura VI.7 se muestra a modo de ejemplo las típicas curvas de fuerza-desplazamiento de los ensayos realizados en SPT, para los nanocomposites al 3% en peso de nanopartículas, con respecto a la matriz polimérica de origen. En la Figura VI.8 se presenta los valores del trabajo a rotura (mJ) para todos los sistemas estudiados, siendo una medida de la capacidad del material para absorber energía antes de su proceso a la rotura.

Los resultados muestran como el trabajo a rotura (mJ) aumenta en los nanocomposites con tan sólo un 1 % en peso. La resistencia a la rotura de estos sistemas aumenta desde 250 +/- 50 mJ, para la matriz de PSF hasta 350 +/- 50 mJ, cuando se modifican las nanopartículas con ácido palmítico y esteárico, siendo una excepción en el caso de los sistemas con ácido oleico y erúcico. De esta manera, las diferencias obvias en el trabajo a rotura mJ entre los diferentes materiales sugirió que los modificadores carboxílicos y dependiendo de su estructura química, pueden llegar a dirigir diferencias en el comportamiento mecánico del material. En general, el óptimo contenido de nanopartículas es del 3% en el polímero como se muestra en la Figura VI.8.

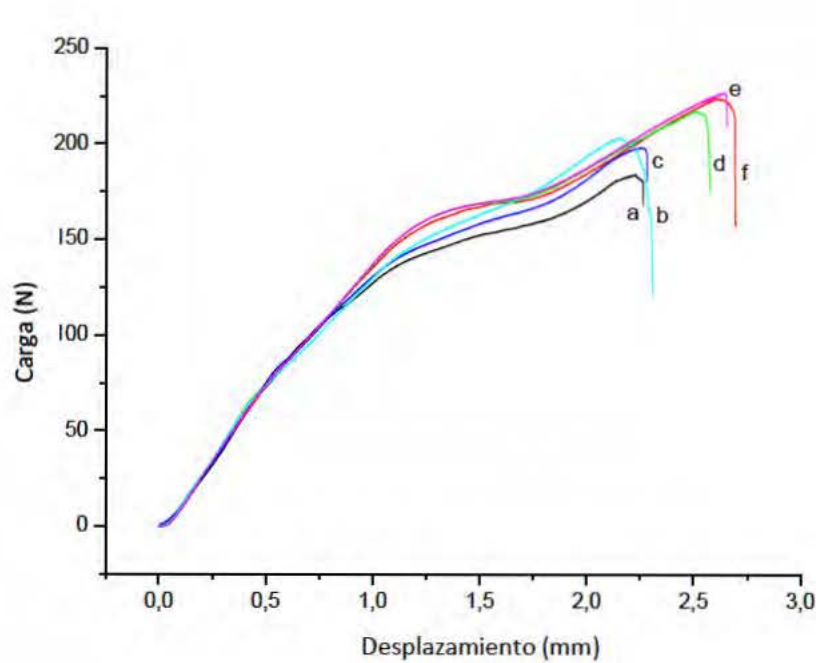


Figura VI.7 Curva de Fuerza-desplazamiento (N) a) polisulfona y nanocomposites con alúmina al 3% modificada b) sin modificar modificada con c) ácido oleico d) ácido esteárico e) ácido erúico y f) ácido palmítico

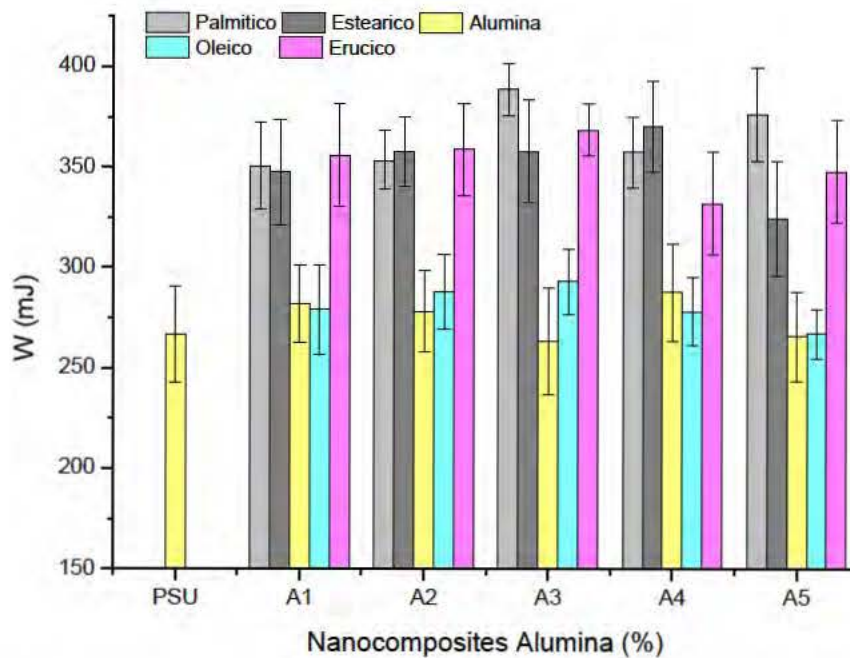


Figura VI.8. Valores del trabajo a la rotura (mJ) de la matriz de polisulfona y nanocomposites del 1 al 5% en peso

VI.4 Análisis Fractográfico. Rotura Dúctil.

Las imágenes de SEM, se muestran a continuación en la Figura VI.9, de las superficies de fractura dúctil después de realizados los ensayos a tracción para los sistemas estudiados.

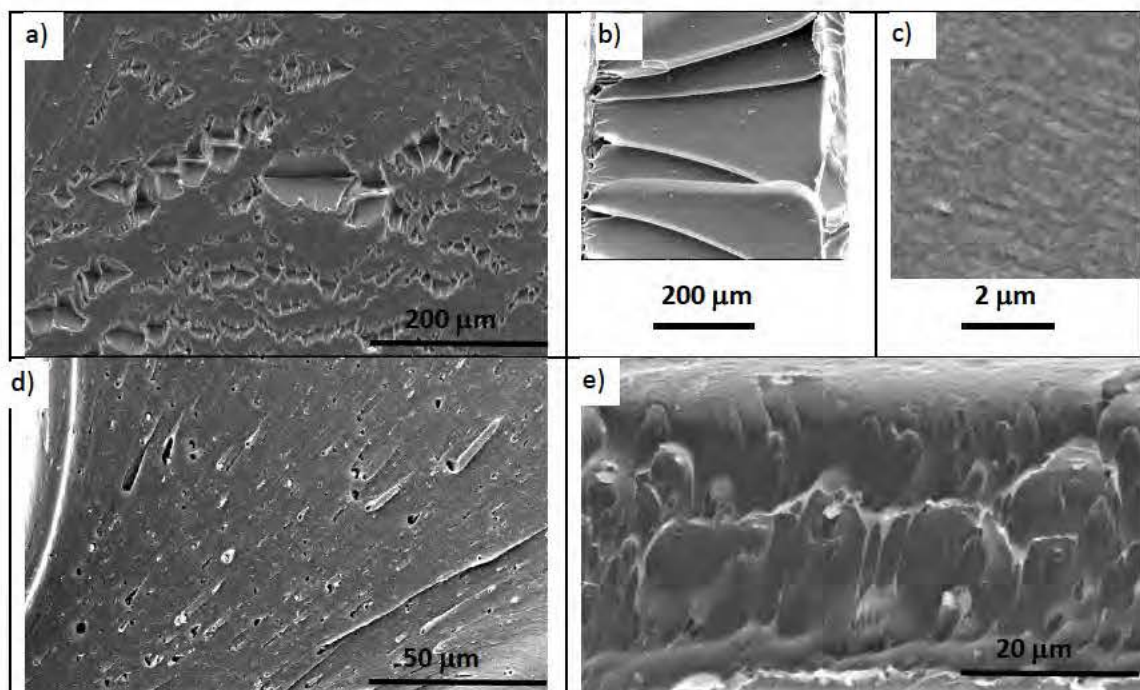


Figura VI.9 Imágenes SEM superficies de fractura dúctil. a) vista de matriz de polisulfona / Al_2O_3 3%; la dirección de ensayo es paralela a la imagen. b) Vista frontal de polisulfona / ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – esteárico 3%. c) igual a b) ampliada 100 veces. d) Vista frontal polisulfona / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – oleico 3% e) vista frontal de polisulfona / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. la dirección de ensayo de las b), c), d) y e) es perpendicular a las imágenes.

En la Figura VI. 9(a) la matriz de PSF / Al_2O_3 al 3%, muestra la formación de microgrietas que se propagan perpendicularmente al eje de la dirección de ensayo a tracción Figura VI.9 (b) este fenómeno se extiende a lo largo de todo el espesor de la muestra.

Figura VI. 9 (c) para el sistema de PSF / ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – esteárico 3%) .Revela que la superficie de rotura no es lisa ,en la escala de la micra, indicando que existe una propagación rápida a rotura en los ensayos de esfuerzo deformación a tracción. Ya en la Figura VI. 9 (d) En el sistema de polisulfona / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – oleico 3% y Figura VI. 9 (e) Nanocomposite polisulfona / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ las fracturas presentan claras diferencias en la superficie de rotura con respecto al resto de los sistemas. En el caso de ácido oleico, muestra una región de alta plasticidad en el

cual las partículas parece que no tienen una buena interacción con la matriz de PSF, observándose microcavidades. En el caso de los sistemas de alúmina sin modificación también se observa poca interacción interfacial entre polímero y nanopartículas, llegando también a obtener tamaños de agregados en torno a 350 ± 50 nm. Esto llega a confirmar que tanto los sistemas de alúmina sin modificación y los sistemas nanoestructurados con ácido oleico, el contacto interfacial de la matriz de polisulfona con las partículas de alúmina es bastante débil, estos resultados están de acuerdo con el ligero detrimento del comportamiento mecánico de estos sistemas nanoestructurados. Por otro lado, los sistemas con palmítico, esteárico y erúcido al mejorar el contacto interfacial entre partícula –polímero llegaría a inducir la disminución de microgrietas en la superficie de fractura que está relacionado con la mejora del comportamiento mecánico de estos sistemas llevados a estudio.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN
PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

En este capítulo VII, principalmente nos centraremos en el estudio del análisis tribológico tanto teórico como experimental de los diferentes nanocomposites de polisulfona- γ nanoalumina,. La principal finalidad de la investigación de estos nuevos materiales, fue alcanzar una clara mejora de la resistencia al desgaste por abrasión de la matriz polimérica de polisulfona, para la mejora de la vida útil del material.

Por estas razones, para afrontar el estudio real de la resistencia a la abrasión de estos nanocomposites polisulfona/ γ -alúmina, (PSF- Al_2O_3) desarrollados en este trabajo, fue necesario realizar un estudio teórico previo de las *teorías de contacto y desgaste superficial* entre dos cuerpos sólidos, para posteriormente poder caracterizar y evaluar cuidadosamente los resultados experimentales obtenidos.

VII.1 PRINCIPIOS TEÓRICOS.

VII.1.1 TEORÍA DE CONTACTO ENTRE DOS CUERPOS SÓLIDOS (ESFERA- PLACA PLANA).

Hertz [H.Herzt 1881], dio solución analítica al estudio de la carga máxima y las tensiones ejercidas entre dos cuerpos en contacto, cuando estos se ven sometidos a una fuerza normal de presión. Este estudio denominado "*Hertz's Elastic Theory of Contact*" de aplicación entre un material sólido esférico de Radio R y otro cuerpo plano de ($R_a \rightarrow \infty$), han permitido utilizar este método analítico para dar solución analítica a los problemas de contorno en semiespacios elásticos, como ocurre en el caso de los ensayos de medida en un equipo de desgaste pin-on-disc.

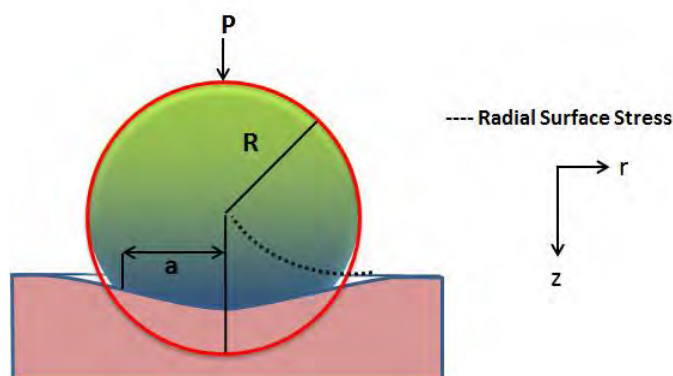


Figura VII.1. Contacto Elástico entre Bola- Placa plana.

La relevancia de estos estudios “*Hertz's Elastic Theory of Contact*”, siendo muy posteriores a su época e incluso realizados en los últimos de un sistema de medida pin-on disc [Barbour 1997], [Valenza 2004], [Chowdhury 2004], han permitido la determinación de la carga máxima permitida (N) y las tensiones de contacto que puede llegar a soportar un material polimérico corroborando su teoría del contacto elástico en este tipo de ensayos.

a) Presión de Contacto Hertziana:

Para el análisis y cálculo de las deformaciones locales que los dos cuerpos sólidos elásticos (esfera-placa) en este tipo de contacto, Hertz en 1881, formuló que los materiales deberían de ser tratados como sólidos elásticos semiinfinitos sometidos a presiones distribuidas sobre toda su superficie de contacto circular como muestra la Figura VII.2.

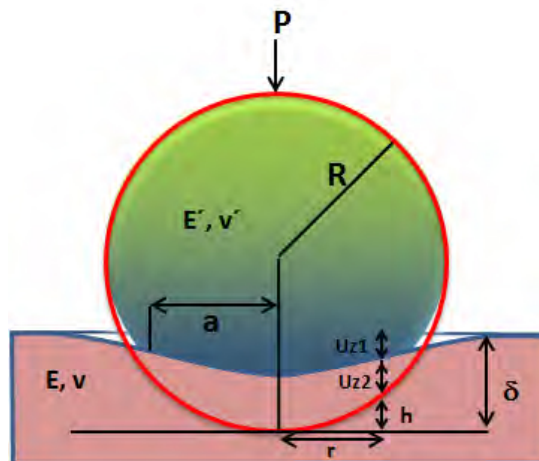


Figura VII.2. Contacto entre dos cuerpos debido a la fuerza aplicada P . El sólido esférico de radio R con constantes elásticas de módulo y coeficiente de Poisson (E', ν'), situado sobre la superficie de un material plano ($Ra \rightarrow \infty$), con módulo elástico E y coeficiente de Poisson ν conocidos.

Asimismo, para que este modelo tuviera validez, varias hipótesis fueron realizadas tal y como se muestra a continuación:

1. El área de contacto total entre (esfera-placa), generalmente elíptica, es más pequeña que las dimensiones de ambos cuerpos, así es posible ignorar los efectos debidos a las superficies libres existentes entre los dos cuerpos.
2. El área de contacto, a , debe ser considerablemente menor que el radio de la esfera ($a < R$).

A partir de la geometría que se ilustra en la anterior Figura VII.2, se pudo realizar el análisis y calculo teórico de la presión media de contacto entre una superficie esférica y otra superficie totalmente plana, mediante la condición de contorno de los desplazamientos producidos en dos cuerpos puestos en contacto, según se muestra en la siguiente ecuación VII.1:

$$u_{z1} + u_{z2} = \delta - h$$

Ecuación VII.1 Condición de contorno de los desplazamientos producidos en dos cuerpos puestos en contacto

Donde:

- u_{z1} y u_{z2} : Son los desplazamientos producidos en la superficie de los dos materiales en contacto, sin llegar a deformarse, con respecto al punto de contacto de referencia situados a una distancia r del eje de la carga aplicada.

- δ : Es el desplazamiento producido por la esfera desde su posición original.

- h : Es la distancia entre las superficies sin deformar a la distancia r de la carga aplicada.

Para facilitar el cálculo mediante la relación trigonométrica $h = \frac{r^2}{2R}$ se llegó a la conclusión ecuación

VII.2:

$$u_{z1} + u_{z2} = \delta - \frac{r^2}{2R}$$

Ecuación VII.2 Ecuación reescrita mediante la relación trigonométrica $h = \frac{r^2}{2R}$

Asimismo, Hertz en 1881 comprobó que una distribución de presiones elíptica generada es totalmente compatible con la condición de la ecuación anterior y que ilustra la siguiente Figura VII.3 .

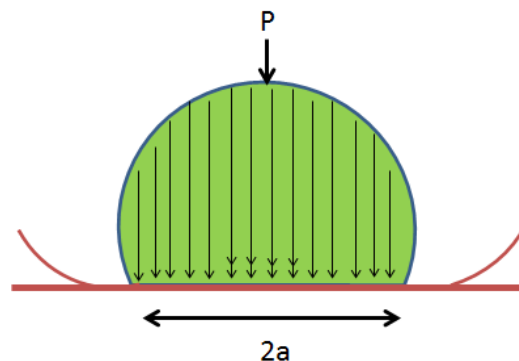


Figura VII.3. Distribución de presiones Esfera-Placa plana.

Esta distribución de presiones puede enunciarse matemáticamente con la siguiente expresión:

$$\left\{ \begin{array}{ll} p(r) = & p_{\max} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} , r \leq a \\ & 0 , r > a \end{array} \right.$$

Donde:

- P_{\max} : Es la presión máxima localizada en el eje de la carga aplicada.
- a : Es el radio de contacto entre cuerpos.

De este modo y de forma general, conocida la distribución de presiones anteriormente enunciada, se llega al cálculo de los desplazamientos normales con la siguiente expresión matemática de la ecuación VII.3:

$$u_z = \frac{1 - \nu^2}{\pi \cdot E} \iint_S p \cdot dS$$

Ecuación VII.3 Cálculo de los desplazamientos normales

Que a partir de un estudio previo de un semiespacio sometido a una carga puntual y al principio de superposición, se obtienen que los desplazamientos u_{z1} y u_{z2} son:

$$u_{zi} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \cdot \frac{\pi \cdot P_{\max}}{4a} (2a^2 - r^2), \quad r \leq a$$

Para $r \leq a$, y siendo E_i y ν_i el módulo de Young (N/m^2) y el coeficiente de Poisson (adimensional) del cuerpo considerado en el estudio. Asimismo, para obtener las expresiones del radio de contacto, a , y el desplazamiento, δ , en función de la carga aplicada, sustituyendo los desplazamientos u_{z1} y u_{z2} calculados anteriormente se obtiene ecuación VII.4 :

$$\frac{\pi \cdot P_{\max}}{4aE^*} (2a^2 - r^2) = \delta - \frac{r^2}{2R}$$

Donde se define el modulo elástico efectivo E^* en la siguiente ecuación VII.5:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu'^2}{E'} + \frac{1-\nu^2}{E}$$

Ecuación VII.4 Modulo elástico efectivo E^*

Ya que la ecuación tiene que verificarse para cualquier r , igualando términos se obtiene el área de contacto a y el desplazamiento de la esfera desde el centro δ :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{\pi \cdot R \cdot P_{\max}}{2E^*} \\ \delta = \frac{\pi \cdot a \cdot P_{\max}}{2E^*} \end{array} \right.$$

Teniendo en cuenta además que la carga total aplicada está relacionada con la presión máxima:

$$P = \int_0^a p(r) 2\pi r \, dr = \frac{2}{3} P_{\max} \pi \cdot a^2$$

Ecuación VII.5 Carga total aplicada en relación con la presión máxima.

Se obtienen finalmente las expresiones del radio de contacto, a , y el desplazamiento, δ , en función de la carga aplicada:

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \left(\frac{3 \cdot P \cdot R}{4E^*} \right)^{1/3} \\ \delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{9 \cdot P^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3} \end{array} \right.$$

Donde consecuentemente se llega a la solución analítica ecuación VII. 6, de la Presión media y Presión máxima en la superficie de contacto, expresión fundamental de la teoría de Herzt que relaciona las tensiones y deformaciones en régimen elástico.

$$P_{media} = \frac{P}{\pi a^2} = \frac{4}{3} \frac{E^*}{\pi} \left(\frac{a}{R} \right) = \left(\frac{16 P E^*{}^2}{9 \pi^3 R^2} \right)^{1/3}$$

$$P_{max} = \frac{3}{2} P_{media} = \frac{3P}{2\pi a^2} = \left(\frac{6 \cdot P E^*{}^2}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3}$$

Ecuación VII.6 Presión media y Presión máxima en la superficie de contacto, expresión fundamental de la teoría de Herzt que relaciona las tensiones y deformaciones en régimen elástico.

b) Campo de tensiones hertziano.

El análisis de Hertz [Frank 1967] se centra exclusivamente la distribución de presiones y desplazamientos en la zona de contacto, siendo Huber en 1904 quien determinó el campo de tensiones en cualquier punto del sólido semiinfinito [Huber 1904]. Las expresiones para las componentes del campo de tensiones generado en el contacto elástico hertziano se encuentran recogidas en la literatura [Goodier. 1975; Lawn 1975; Johnson. 1985; Lawn. 1998] , se muestran en la siguiente figura VII.4.



Figura VII.4. Componentes del campo de tensiones generado en el contacto elástico hertziano

Considerando un sistema de coordenadas cilíndricas (r, θ, z) con el eje z en la dirección del eje de carga, las componentes del campo de tensiones de la figura anterior VII.4. . Considerando un sistema

de coordenadas cilíndricas (r,θ,z) con el eje z en la dirección del eje de carga ,las componentes del campo de tensiones se expresan con las siguientes expresiones[Wang 2003] de la ecuación VII.7 :

$$\sigma_{\theta\theta} / p_m = -\frac{3}{2} \times \left\{ \frac{1-2\nu}{3} \frac{a^2}{r^2} \left[1 - \left(\frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \right] + \left(\frac{z}{\sqrt{u}} \right) \times \left[2\nu + u \frac{1-\nu}{a^2 + u} - (1+\nu) \frac{\sqrt{u}}{a} \arctan \left(\frac{a}{\sqrt{u}} \right) \right] \right\}$$

$$\sigma_{rr} / p_m = \frac{3}{2} \times \left\{ \frac{1-2\nu}{3} \frac{a^2}{r^2} \left[1 - \left(\frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \right] + \left(\frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \frac{a^2 u}{u^2 + a^2 z^2} + \frac{z}{\sqrt{u}} \left[u \frac{1-\nu}{a^2 + u} + (1+\nu) \frac{\sqrt{u}}{a} \arctan \left(\frac{a}{\sqrt{u}} \right) - 2 \right] \right\}$$

$$\sigma_{zz} / p_m = -\frac{3}{2} \left(\frac{z}{\sqrt{u}} \right)^3 \left(\frac{a^2 u}{u^2 + a^2 z^2} \right)$$

$$\tau_{rz} / p_m = -\frac{3}{2} \left(\frac{r z^2}{u^2 + a^2 z^2} \right)^3 \left(\frac{a^2 \sqrt{u}}{a^2 + u} \right)$$

Donde:

$$P_{media} = \frac{P}{\pi a^2}$$

$$u = \frac{1}{2} \left\{ \left(r^2 + z^2 - a^2 + \sqrt{(r^2 + z^2 - a^2)^2 + 4a^2 z^2} \right) \right\}$$

Ecuación VII.7 Componentes del campo de tensiones. Considerando un sistema de coordenadas cilíndricas (r,θ,z) con el eje z en la dirección del eje de carga.

Como puede observarse, todas las tensiones se escalan con la presión media de contacto, P_m o Presión media de Hess. En el siguiente apartado en base a estos estudios teóricos iniciales calcularemos la presión media de contacto y las tensiones máximas (compresión y de cizalla) correspondientes a los ensayos experimentales realizados.

c) Aplicación al sistema polisulfona (magnitud de la carga máxima y tensiones de contacto).

Teniendo en cuenta que para que el comportamiento del material polimérico sea elástico en el inicio del contacto entre (bola-placa), el valor máximo de la tensión ejercida sobre el polímero debe de ser inferior al comprendido por el límite elástico del material. Por esta razón, se realizó el análisis y cálculo de la carga máxima de aplicación (N) que puede soportar la matriz de polisulfona (PSF) sin alcanzar el valor del límite elástico del polímero para los ensayos de desgaste pin-on disc.

Debido a la complejidad de la técnica y para eliminar posibles variables que afecten a la medida, se tomaron varios parámetros extrínsecos e intrínsecos invariables en todos los ensayos experimentales realizados en el equipo pin-on-disk MT/10/SCM. Entre los cuales se encuentran:

- ◆ La bola o pin utilizada acero (AINSI 316, radio 3mm).
- ◆ Lubricante: Saliva Artificial [Porta J 2004].
- ◆ Lamina de Polisulfona: Espesor 0.45mm y Diámetro: 7mm.
- ◆ Radio de Curvatura del Ensayo: 1mm.

Asimismo, para el cálculo de la presión media y tensiones de contacto entre la lámina polimérica y el pin de acero, se realizó un estudio teórico previo a partir de las ecuaciones descritas anteriormente por "*Hertz's Elastic Theory of Contact*". En la siguiente Tabla VII.1 se muestran los parámetros característicos de cada material llevados a estudio:

Tabla VII.1. Parámetros de la matriz de polisulfona (PSF) y pin o bola Acero ANSI 316.

$E_{\text{polisulfona}}$	Módulo Young, Polisulfona	2440	(MPa)
$\nu_{\text{polisulfona}}$	Coeficiente Poisson, Polisulfona	0.42	
E_{acero}	Modulo Young, Pin	$2,1 \times 10^4$	(MPa)
ν_{acero}	Coeficiente Poisson, Pin	0.30	
R	Radio, Pin	3	(mm)
P	Carga Máxima Aplicada	2 y 5	(N)

En la siguiente Figura VII.5. y Tabla VII.2, se muestra representativamente las tensiones máximas de cizalla y compresión que soporta la matriz de polisulfona o el nanocomposite llevado a estudio,

En estos casos, cuando el valor de la carga normal aplicada es de 5N, la tensión máxima a compresión alcanzada entre el pin y la lámina de polisulfona tiene un valor máximo de 90.4 MPa. Siendo, la presión media ejercida sobre la lámina polimérica de 85.29 MPa. Por otro lado, la tensión principal de cizalladura τ_z , obtiene valores máximos en el eje de indentación, a una profundidad de $0,5a$, siendo a el radio de contacto, alcanzando valores de 26.4 MPa.

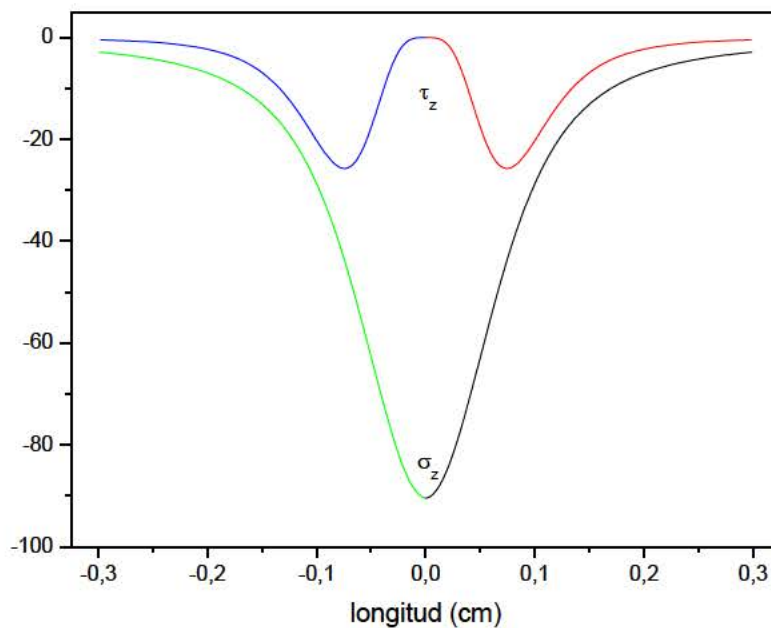


Figura VII. 5 Componentes principales del campo de tensiones generado en el contacto elástico hertziano de la matriz de PSF o nanocomposite con el pin de acero.

En la siguiente Tabla VII.2, se observa como los valores se encuentran dentro de los valores del límite elástico en torno a 100–120 MPa de los materiales utilizados en este trabajo. Este estudio nos permitirá conocer el comportamiento tribológico del material a cargas lo suficientemente elevadas como para dar una idea clara del desgaste producido por la matriz polimérica o el nanocomposite.

Tabla VII.2. Componentes principales del campo de tensiones calculado en el contacto elástico hertziano de la matriz de PSF o nanocomposite con el pin de acero.

Parámetros	Fuerza Normal 5N	Fuerza Normal 2N
a	0.1673 mm	0.1233 mm
δ	0.0093 mm	0.0051mm
Presión Media Herzt	85.29 MPa	62.84 MPa
Tensión Compresión máxima Componente Principal	90.44 MPa	66.63 MPa
Tensión Cizalladura máxima	26.44 MPa	19.48 MPa

VII.1.2 PRINCIPIOS TEÓRICOS: FRICCIÓN CON LUBRICACIÓN.

En el estudio de desgaste y fricción de lo nanocomposites de polisulfona- y alúmina , los ensayos se realizaron en un medio lubricante como es la saliva artificial [Aguirre 1989]. Por esta razón, se tomó en consideración la fina película de lubricante (saliva) entre las rugosidades de las dos superficies puestas en contacto en el ensayo pin on disk, entre el acero y el polímero, según la ley de rozamiento fluido de Newton y la correspondiente curva de Stribeck en el estudio de la fricción mediante lubricación [Dickens 1986; Zhang 1998; Sun 2008].

En general, tal y como se muestra en la Figura VII.6 uno de los cuerpos es fijo (abajo) y el otro móvil (arriba) desplazándose una velocidad constante. .

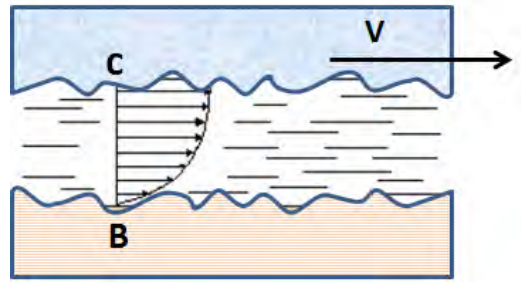


Figura VII.6 Los cuerpos es fijo (abajo) y el otro será móvil (arriba) desplazándose a velocidad constante.

El fluido, siendo el medio lubricante, estará en contacto con el cuerpo móvil superior (C) desplazándose a una velocidad relativa V , mientras que las capas de fluido que están en contacto con el cuerpo fijo, inferior (B) alcanzarán una velocidad nula. Desde el punto de vista molecular, existe un intercambio de cantidad de movimiento entre las capas del fluido. Este fenómeno se debe a que las moléculas situadas en capas cercanas al cuerpo móvil, tendrán una velocidad superior que el resto pudiendo comunicar cantidad de movimiento y llegando a acelerar su movimiento, mientras que para el caso de las partículas que proceden de capas cercanas al cuerpo fijo, y por tanto más lentas, frenan este movimiento llegando alcanzar velocidades nulas. Experimentalmente la fuerza de fricción F_z que cada capa de fluido ejerce sobre otra, es proporcional al área de la superficie de contacto y al gradiente de la velocidad, así el fluido se moverá según la ley de Newton del rozamiento fluido [Wilkes 2006].

Esta Ley, enuncia que cuando las capas de un líquido se deslizan entre sí, la resistencia al movimiento depende del gradiente de la velocidad y de su superficie. Concluyendo que la fuerza necesaria para que exista por tanto movimiento sigue la siguiente relación matemática ecuación VII.8:

$$dF = \eta \cdot dS \cdot \frac{dv}{dn}$$

Ecuación VII.8 Resistencia al movimiento en función de gradiente de velocidad y de la superficie.

Donde:

$\frac{dv}{dn}$ = Es el grado de velocidad.

V = velocidad relativa de desplazamiento de las dos superficies.

S = es la superficie de contacto

η = Viscosidad Dinámica.

Quedando la expresión para el coeficiente de rozamiento fluido como muestra la siguiente expresión:

$$\mu = \eta \cdot \frac{S}{N} \cdot \frac{dv}{dn}$$

Ecuación VII.9 Coeficiente de rozamiento fluido

Experimentalmente, se comprobó que el valor de μ depende de $\eta \cdot \frac{S}{N} \cdot V$

Donde:

- V es la velocidad.
- N es la carga normal aplicada.
- S es la superficie de contacto.

Asimismo, $\frac{N}{S} = P$, siendo P la presión que actúa sobre la superficie en contacto, se obtiene

finalmente la siguiente relación matemática de la Ecuación VII.12:

$$\mu = f\left(\eta \cdot \frac{V}{P}\right)$$

Ecuación VII.12 Coeficiente de rozamiento fluido en función viscosidad, velocidad y presión ejercida.

Esta función en la práctica tiene el aspecto de la curva, denominada curva de Stribeck, que se muestra a continuación en la siguiente Figura VII.7:

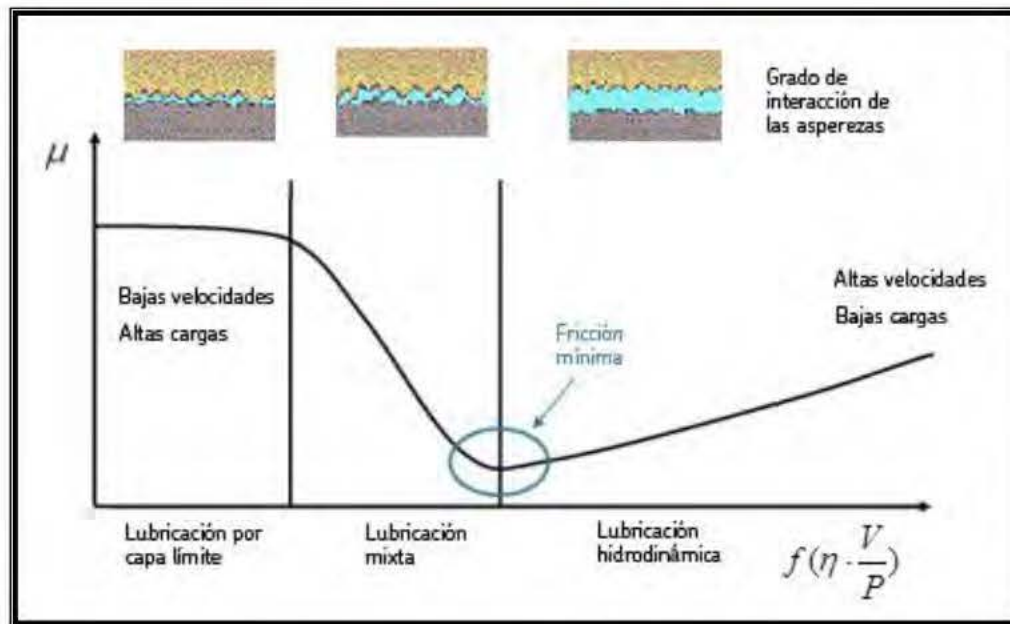


Figura VII.7 Curva de Stribeck: representa la fricción, H el espesor de la película lubricante, η la viscosidad, U la velocidad y P la carga aplicada.

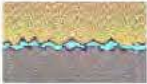

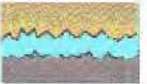
Es conocido en el estudio de la fricción de polímeros [Dickens 1986; Zhang 1998; Sun 2008] que la fricción del polímero puede verse alterada con la ayuda de diferentes medios lubricados, observándose diferencias claras dependiendo del tipo de lubricación y etapa de lubricación en la curva de Stribeck. Pudiendo dividirse esta curva en tres zonas características:

- Lubricación por **capa límite**. (Boundary Lubrication): Como es el caso de cuerpos en contacto con saliva humana o saliva artificial [Aguirre 1989; Aguirre 1989b; Douglas 1991], que crea una fina película de lubricación entre los dos cuerpos, siendo los efectos de la película fluida poco significativos. Existiendo contacto total entre las rugosidades de los sólidos. En este medio de contacto por capa límite, las propiedades de los sólidos en la interface determinan las características de la fricción.

- Lubricación **Mixta**. En general, en la lubricación mixta las películas de lubricante son delgadas, de manera que se previene que las rugosidades de las superficies sólidas entren en contacto. Con frecuencia a esta condición se le denomina la forma ideal de lubricación, porque proporciona fricción baja y resistencia alta al desgaste.

-Lubricación **hidrodinámica**. La deformación elástica en las superficies lubricadas resulta significativa. Normalmente la lubricación hidrodinámica se asocia con superficies puestas en contacto continuo, metálicas y mediante lubricación por una película de gran espesor en continuo movimiento. En la siguiente Tabla VII.3 se observan las diferencias del grado de interacción entre dos cuerpos en contacto dependiendo de la carga de aplicación y la velocidad relativa entre dos cuerpos en contacto llevados a ensayo en un medio lubricado.

Tabla VII.3 Grado de interacción entre dos cuerpos en contacto por fricción y lubricación

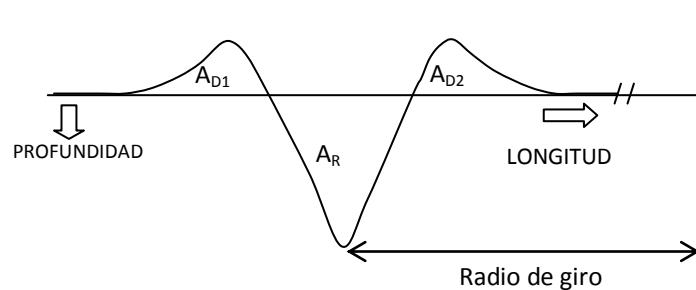
GRADO DE INTERACCIÓN ENTRE DOS CUERPOS EN CONTACTO FRICCIÓN POR LUBRICACIÓN	
<p>CARGA MUY ELEVADA</p> <p>↓</p> <p>VELOCIDAD MUY BAJA</p>  <p>LUBRICACIÓN LIMITE</p>	<p>A muy bajas velocidades predomina la lubricación por capa límite. Toda la carga es soportada por las rugosidades de la superficie en el área de contacto.</p>
<p>CARGA ELEVADA</p> <p>↓</p> <p>VELOCIDAD BAJA</p>  <p>LUBRICACIÓN PELICULA DELGADA</p>	<p>A bajas cargas y velocidades predomina la lubricación por película delgada (régimen laminar). Donde el espesor de la capa lubricante es del orden que la suma de rugosidades de ambos materiales.</p>
<p>CARGA PEQUEÑA</p> <p>↓</p> <p>VELOCIDAD ALTA</p>  <p>LUBRICACIÓN HIDRODINÁMICA</p>	<p>A bajas cargas y elevadas velocidades la lubricación es hidrodinámica (régimen laminar perturbado), el espesor de la capa lubricante es muy superior a la suma de rugosidades de ambas superficies.</p>

VII.1.3 DESGASTE SUPERFICIAL POR ABRASIÓN.

Diferentes técnicas son aplicadas para examinar el desgaste superficial en todo tipo de materiales y así poder contrastar los resultados con otras pruebas o ensayos mecánicos. No hay una norma general o estándar para examinar o probar los mecanismos de desgaste real en un material. Pero un número amplio de técnicas han sido aceptadas en la investigación para evaluar estos ensayos de resistencia a la abrasión destacando análisis perfilométricos [Young 1998; Sierros 2007] y medida de pérdida de peso, como los más importantes. La razón concluyente de la gran variedad de este tipo de técnicas es debida a la gran diversidad de sistemas de desgaste que ocurren en la práctica.

En esta investigación, el método elegido para evaluar el desgaste real producido en los ensayos pin on disk, en estos nanocomposites, se realizó a través de un análisis perfilométrico. Este método de medición cuando el desgaste se ve localizado en una zona muy específica, permite una alta precisión en los resultados. Para evaluar el desgaste superficial de estos materiales, se realizó a partir de la determinación de la cantidad de material retirado durante el ensayo y el estado final de la superficie.

Para ello, el modelo de desgaste por abrasión desarrollado por Zumgahr en 1988 [Zumgahr 1988], es el método más efectivo. Este modelo, reconoce que durante el desgaste abrasivo, el material a ensayar no solo es eliminado por erosión, sino que una gran parte del material se desplaza plásticamente a los lados de la proximidad del surco creado en el proceso de desgaste. La deformación plástica producida en la vecindad de un surco de abrasión se ve esquematizada en la siguiente Figura VII.8.



$$f_{ab} = \frac{A_R - (A_{D1} + A_{D2})}{A_R}$$

Figura VII.8. Determinación del factor de abrasión mediante el modelo de ZumGahr .

Definiendo el área del surco A_R y el material deformado que da origen a las áreas de los relieves A_{D1} y A_{D2} a ambos lados del surco.

La relación entre estas áreas, permite definir lo que se conoce como “*grado de desgaste*” o *factor fab* [Zumgahr 1988; Sebastián Laino 2004] cuyo valor puede evaluar la aptitud de un material para soportar este tipo de esfuerzo. Este factor F_{ab} , relaciona la proporción de material desplazado, con respecto al material desprendido en la huella creada en el ensayo de desgaste pin –on disk. En el caso ideal, cuando el total del volumen del surco se pierde, sin material desplazado por deformación plástica F_{ab} tiene un valor máximo de 1 (*micro-cutting*: $(A_{D1}+A_{D2})=0$). Por otro lado, para el caso ideal contrario, cuando no existe eliminación de material el valor de F_{ab} tiene un valor mínimo de 0 (*micro-ploughing*: $(A_{D1}+A_{D2})=A_R$) .

En este caso experimental y para que no exista desplazamiento de la disolución de saliva artificial debido a la fuerza centrífuga hacia los bordes del útil que contiene la muestra a ensayar se tomó como velocidad moderada y máxima de 75 rpm. Asimismo y observando la curva de Stribeck , Figura VII.7 ,y según las condiciones de ensayo empleadas se concluye que la lubricación utilizada es por capa límite, A muy bajas velocidades predomina la lubricación por capa límite. Toda la carga es soportada por la superficie en el área de contacto. Ya que basándonos en estudios anteriores realizados con dos cuerpos en contacto con saliva humana o saliva artificial [Aguirre 1989; Aguirre 1989b; Douglas 1991], que crea una fina película de lubricación entre los dos cuerpos, siendo los efectos de la película fluida poco significativos. Existiendo contacto total entre las rugosidades de los sólidos. Así y por concluyente la distancia máxima recorrida por el indentador en la superficie de la lámina polimérica fue de 50m. Distancia adecuada para alcanzar el valor constante del coeficiente de rozamiento.

VII.2. RESULTADOS DESGASTE ABRASIÓN NANOCOMPOSITES.

VII.2.1 COMPORTAMIENTO DESGASTE ABRASIÓN NANOCOMPOSITES EN FUNCIÓN DE LA CARGA APLICADA(N).

En el siguiente Figura VII.9 se presenta al factor de abrasión para los diferentes nanomateriales y la matriz de PSF, siendo las condiciones experimentales las expuestas en el apartado del capítulo VII. En general, y observando el estudio de la figura VII.9 y al comparar el factor de abrasión o factor desgaste de estos materiales para 2 a 5 N, se confirmó, que no existe una variación en el comportamiento

tribológico de los nanocomposites y de la matriz de polisulfona con la variación de la carga aplicada, en el rango experimental de medida realizado.

Este comportamiento puede ser razonable ya que las cargas de aplicación están en un intervalo de medida muy próximo. Siendo las tensiones de contacto a las que está sometido el polímero, como se indicó anteriormente en la Tabla VII.2 inferiores al módulo elástico del material.

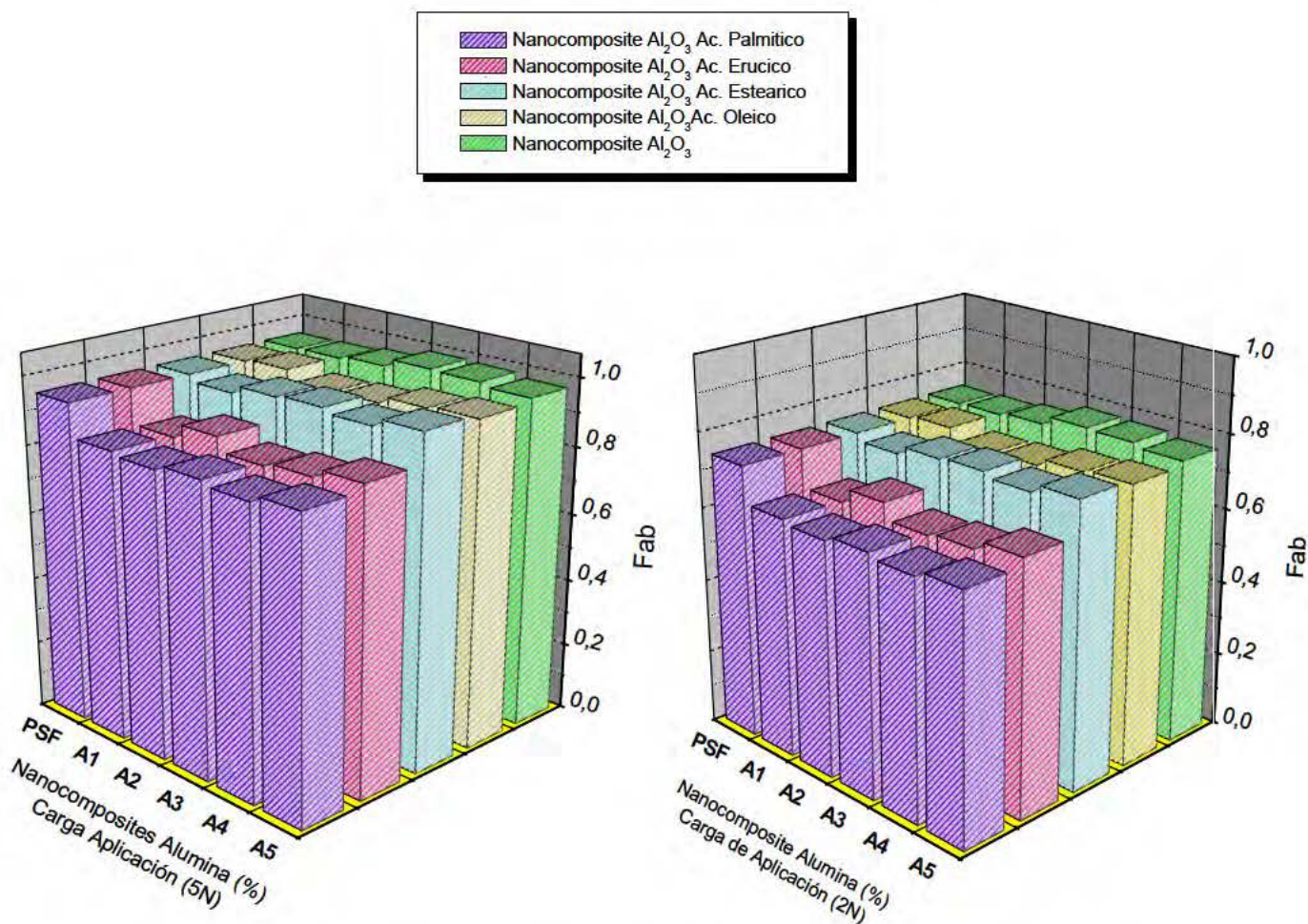


Figura VII.9 Coeficientes F_{ab} (desgaste abrasivo) de los diferentes nanocomposites y matriz de polisulfona para cargas de 2N y 5N.

Del mismo modo, se presenta en la Figura VII.10 las imágenes de microscopía electrónica SEM y ensayos de perfilometría a modo de ejemplo para el nanocomposite polisulfona- γ alumina al 5% , donde se observan las claras diferencias en la profundidad de huella con la carga de aplicación.

PROFUNDIDAD DE HUELLA – CARGA DE APLICACIÓN

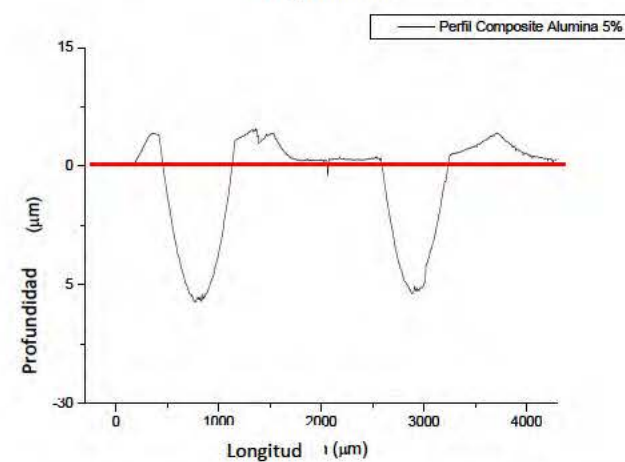
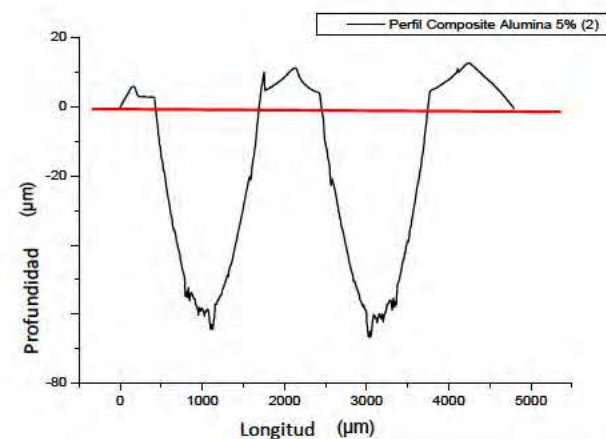
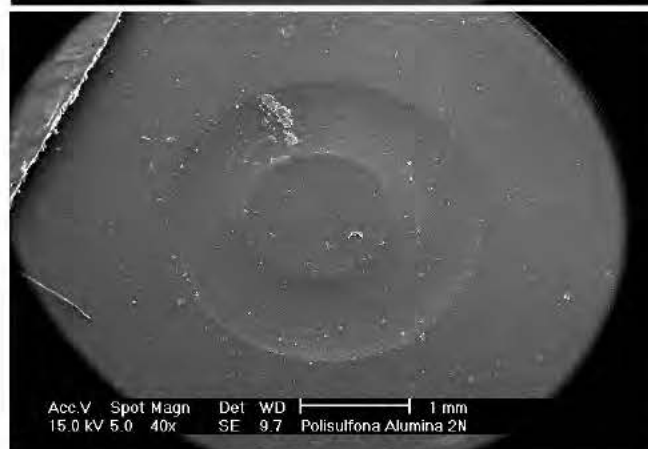
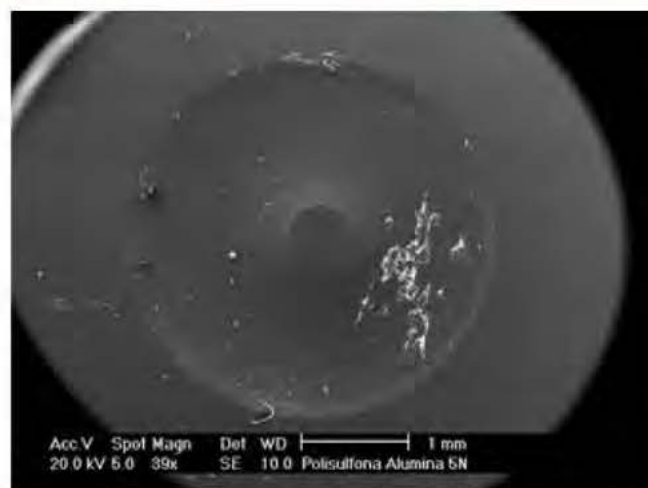


Figura VII.10 Estudio de SEM y Perfilometria de cargas de 5N y 2N

El grado de profundidad con la carga aplicada, parece ser proporcional, alcanzando espesores de unas 15-20 micras de profundidad con cargas de aplicación de 2N y en el caso concreto cuando la carga de aplicación es de 5N se alcanzan aproximadamente unas 60 micras de profundidad. De este modo se evidencia [Friedrich 2011], que a mayor presión de contacto la cantidad de polímero adherido a la superficie del pin de acero aumenta .

VII.2.2 ESTUDIO DE DESGASTE ABRASIVO NANOCOMPOSITES.

En la siguiente Figura VII.11 se muestran los valores del factor de abrasión o desgaste F_{ab} de la matriz de polisulfona y los nanocomposites de polisulfona- γ alúmina sin ningún tratamiento superficial, con cargas de aplicación de 5N, ya que el comportamiento de desgaste, es más acusado y permitió evaluar los resultados con mayor claridad.

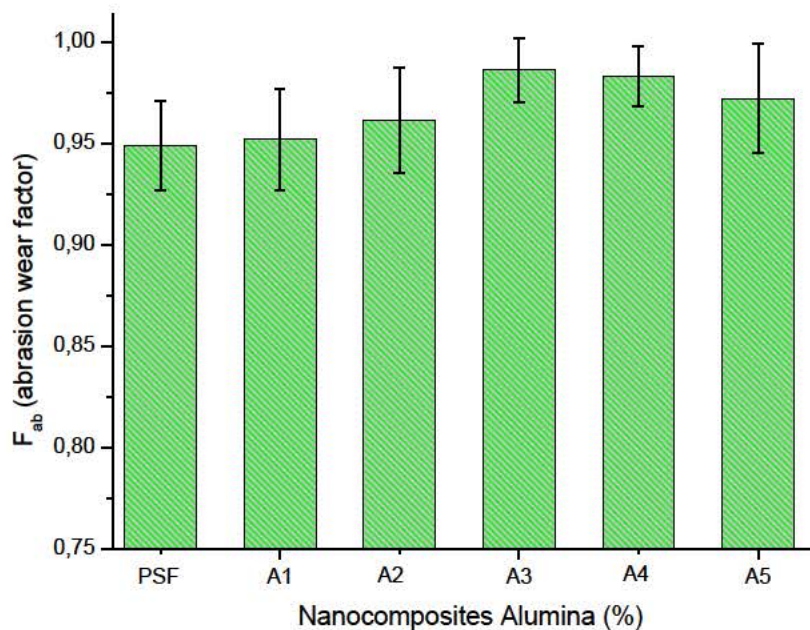


Figura VII.11 Valores del grado de desgaste F_{ab} polisulfona y nanocomposites-alúmina sin ningún tratamiento superficial a cargas de 5N

Los resultados muestran que el comportamiento al desgaste del nanocomposite empeora ligeramente, cuando la presencia de alúmina sin modificar está presente en el material. En la anterior Figura VII.11, no se observa un comportamiento lineal en el grado de desgaste con el aumento de la concentración de nanopartículas en la matriz. Esto hace pensar, que el papel que juega la estructura

inorgánica, la dispersión y la interface entre matriz-partícula afectan claramente a las propiedades del nanocomposite desarrollado, [Tjong 2006; Crosby 2007; Gupta 2011], asociados a la nueva región interfacial creada entre el nanorrefuerzo y polímero.

En general, el valor de F_{ab} obtenido para la matriz de polisulfona es de 0.949 ± 0.022 , mientras que los valores obtenidos cuando se incluye alúmina sin modificar, son ligeramente superiores alcanzando valores próximos a 1 para 3 y 4%. La presencia de nanopartículas de alta dureza, como la alúmina, y no estando fuertemente adherida a la matriz como ocurre en este caso, actúa como vehículo de desgaste contribuyendo a la devastación del material y disminuyendo la deformación plástica, provocando así un aumento ligero en el valor de F_{ab} . En la Figura VII.12 se muestra la imagen de SEM de la superficie desgastada.

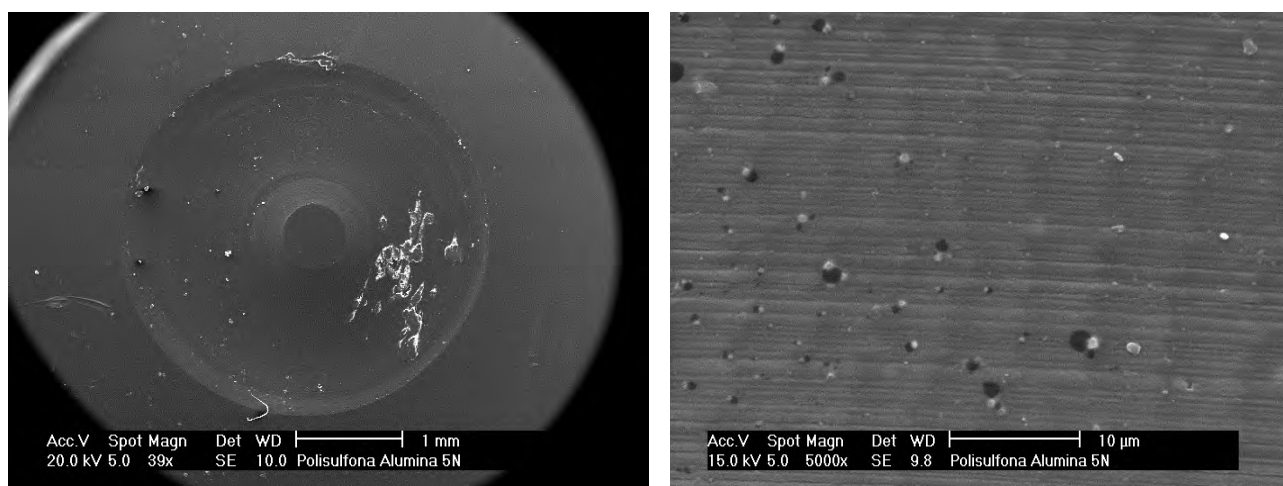


Figura VII.12 SEM, Imagen SEM de las superficie desgastada del nanocomposite con 3% alúmina, A la derecha se muestra una zona ampliada de la imagen de la izquierda.

Es bien conocido que la presencia de nanopartículas duras en matrices poliméricas, sin una buena adherencia interfacial y bajo condiciones abrasivas, se forman aglomerados altamente abrasivos, que por un lado favorecen la pérdida de material sin deformación plástica, y por otro lado son arrancadas más fácilmente en condiciones de desgaste. Diversos autores han observado este fenómeno en el proceso de desgaste de distintos nanocomposites poliméricos [García 2004; Jawahar 2006; Peng 2009]. Este fenómeno por pérdida de partículas de la superficie es conocido como *pulling out*.

Las nanopartículas comprimen la matriz en los momentos de presión y eso, tratándose de cargas cíclicas como ocurre en el proceso de desgaste, hace que los defectos sean más numerosos llegando al

desprendimiento de nanopartículas exponiéndose la matriz, más susceptible al desgaste abrasivo. Sin embargo, para el caso de los nanocomposites de alúmina modificadas superficialmente con ácidos carboxílicos alifáticos de cadena carbonada $C_{16}-C_{22}$, en mayor medida en los casos del ácido palmítico y erúico, los valores de F_{ab} disminuyen hasta un 10% con valores en torno a 0.850 ± 0.022 , siendo inferiores incluso que para los valores de la matriz de polisulfona. Por tanto se ve mejorada la resistencia al desgaste de estos materiales.

Según se puede observar de manera representativa de los nanocomposites con alúmina modificada con ácido palmítico y ácido erúico en la siguientes Figuras VII.13-V.14.

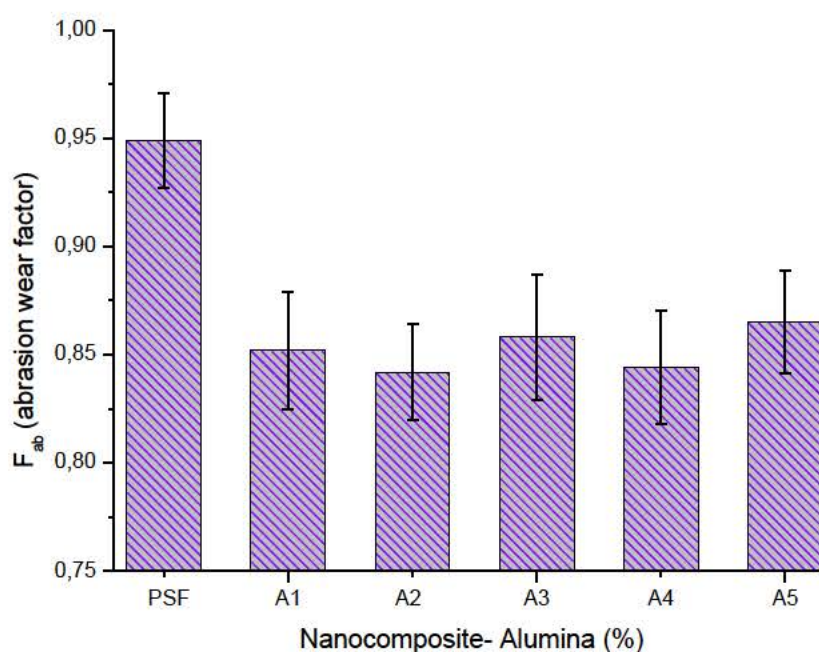


Figura VII.13 Valores del grado de desgaste F_{ab} de la matriz de PSF y nanocomposites- γ alúmina ácido palmítico a cargas de 5N

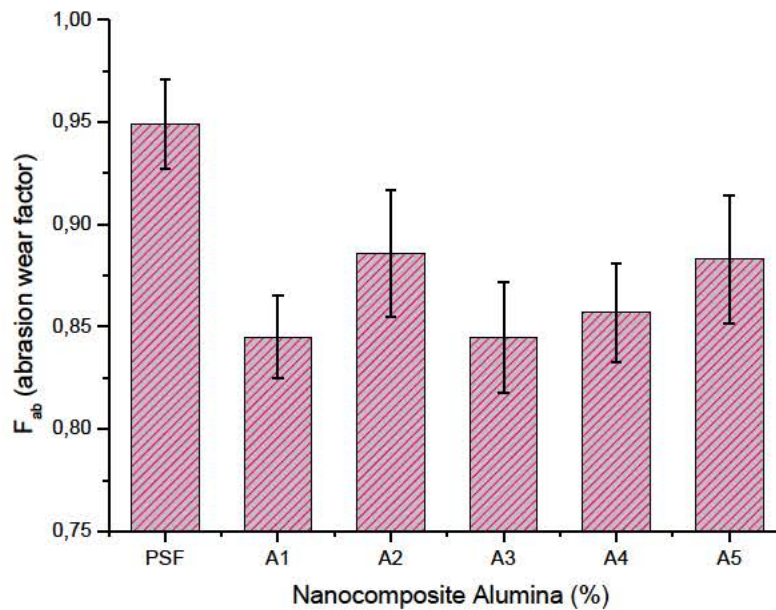


Figura VII.14 Valores del grado de desgaste F_{ab} de la matriz de PSF y nanocomposites nanocomposites- γ alúmina ácido erúico a cargas de 5N

Hasta la fecha, no hay ningún estudio realizado del comportamiento al desgaste abrasivo de estos nanocomposites polisulfona – γ alúmina donde las nanopartículas han sido modificadas con ácidos carboxílicos. Únicamente, podemos referenciar la investigación realizada por Kurokawa y colaboradores [Kurokawa 2000] de las propiedades tribológicas de nanocomposites con matriz termoplástica POM y PTFE que contiene cantidades muy pequeñas de carburo de silicio (SiC) modificadas con sales de calcio formadas a partir del ácido octanosoico (Ca-OCA) . Donde se encontró que la incorporación de Ca-OCA POM/SiC en los nanocomposites redujo drásticamente la tasa de desgaste debido al efecto de nucleación del carburo de silicio y sales de calcio formadas a partir del ácido octanosoico.

En general, en nuestros sistemas estudiados, los nanocomposites con nanopartículas modificadas superficialmente y no modificadas poseen tamaños de aglomerado relativamente similares estando entre los 200 -250 nm, . Sin embargo, para los diferentes ácidos carboxílicos utilizados, solamente uno, el ácido oleico, no muestra una clara mejora en las propiedades tribológicas al igual que se discutió en capítulos anteriores en cuanto a propiedades mecánicas de estos materiales.

Este comportamiento por parte de los ácidos palmítico, esteárico y erúico puede ser atribuido a la posibilidad de la formación de nano-cristales en la superficie de las nanopartículas de alúmina durante el procesado, afectando a la interface matriz-refuerzo ,siendo similar el comportamiento al efecto de nucleación indicado por [Kurokawa 2000] en sus investigaciones. Como se estudió con más detalle en las propiedades físicas y mecánicas de capítulos anteriores de este trabajo.

En la Figura VII.9, del estudio del factor de abrasión o desgaste de estos nuevos materiales desarrollados, es de destacar que los nanocomposites tratados con ácido oleico tienen un efecto insignificante comparado con los otros modificadores en las propiedades mecánicas y físicas de los nanocompuestos. Esto puede ser atribuido al hecho de que no pueden liderar y formar una región de mayor densidad (*solid-state*) a través de los segmentos de cadena alrededor de la superficie de las nanopartículas y la correspondiente estructura interfacial no alcanza la creación de una interface optima entre el nanorefuerto y la interface.

VII.2.3 ESTUDIO DE DESGASTE SUPERFICIAL (SEM).

A cargas de 5N y según el estudio realizado mediante imágenes de la microestructura por SEM de estos materiales, nos permitió profundizar en las causas que inducen al cambio del comportamiento al desgaste abrasivo de la matriz de polisulfona y los nanocomposites, ya que se observa con mayor claridad las diferencias entre los materiales. Se analizaron las muestras a partir del estudio de las imágenes que se muestran las figuras VII.15-V16 de la microestructura de la superficie después del ensayo de abrasión en la matriz de polisulfona y en el nanocomposite con un 3% de alúmina modificada con ácido palmítico donde se presentan diferencias claras en el mecanismo de desgaste de estos materiales.

Para la muestra de polisulfona (PSF), su aspecto superficial es muy heterogéneo, en la que se observan tanto microfracturas de tipo dúctil a lo largo de la superficie de ensayo y líneas de desgaste continuas de notable espesor, con un evidente desprendimiento del material, motivado por un proceso de desgaste abrasivo considerablemente acusado.

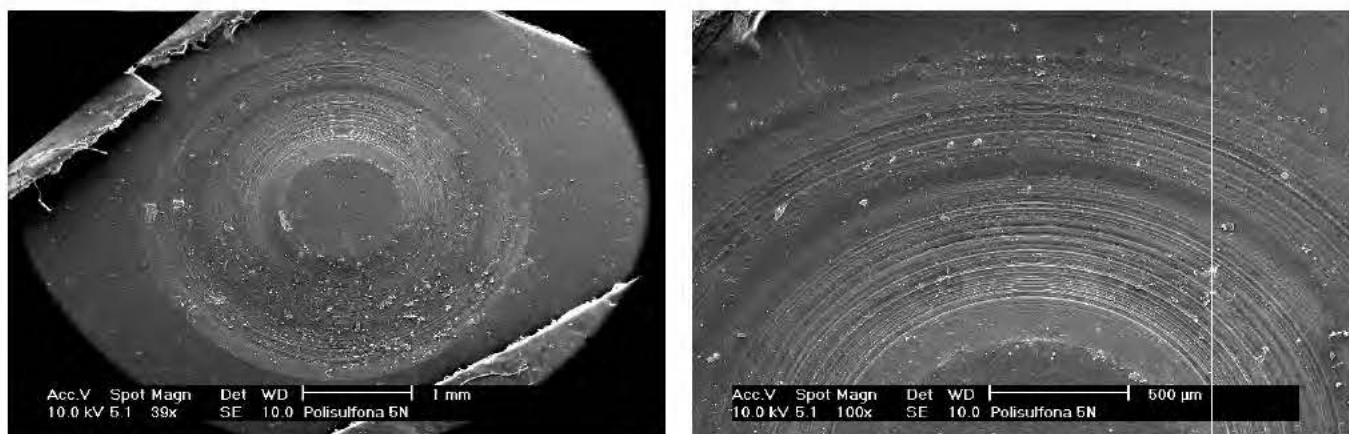


Figura VII.15 SEM, Imagen SEM de las superficie desgastada de la matriz de polisulfona ,A la derecha se muestra una zona ampliada de la imagen de la izquierda..

Sin embargo a modo de ejemplo de la figura VII.16, para el caso del sistema polisulfona- γ Al_2O_3 ácido Palmítico al 3%, el aspecto superficial que presenta es más homogéneo, mostrando ondulaciones poco profundas regulares e intermitentes, coexistiendo con líneas continuas de desgaste de poca profundidad en la dirección del deslizamiento del pin sobre el polímero siendo el mecanismo de desgaste por abrasión, en este caso más ligero. Es conocido que el deslizamiento de los materiales poliméricos contra un cuerpo más duro, en nuestro caso una bola de acero, los principales mecanismos de desgaste que sufre el material son por adhesión, abrasión y fatiga. [Briscoe 1981; Briscoe 2002]

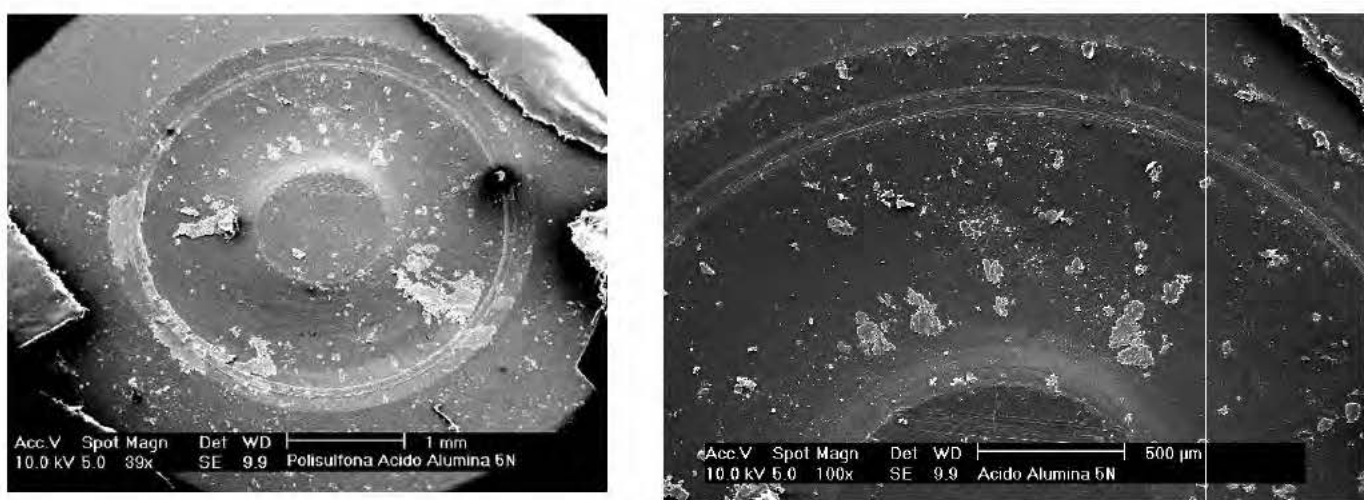


Figura VII.16 Imagen SEM de la superficie después del ensayo de abrasión del nanocomposite con 3% Al_2O_3 ácido palmítico. A la derecha se muestra una zona ampliada de la imagen de la izquierda.

La resistencia al desgaste de los materiales poliméricos, dependen en gran medida de su comportamiento mecánico. En este sentido los materiales con mayor módulo elástico y resistencia a la rotura tienden a deformarse elásticamente lo que favorece el predominio del desgaste adhesivo, mientras que para el caso contrario el desprendimiento del material será producido por un proceso abrasivo más acusado. Asumiendo que los ensayos realizados en este trabajo y que tanto la carga aplicada, la velocidad de deslizamiento, el material de la bola y las condiciones ambientales se mantuvieron constantes en todos los ensayos, las diferencias existentes entre ambos materiales van a ser originados por sus manifiestas diferencias en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales.

.En la Figura VII.16 el nanocomposite de alúmina ácido Palmítico al 3%, por SEM, se observa que el comportamiento de desgaste llegaría a ser de adhesión[Briscoe 1990; Briscoe 1991; Lu 1995], en donde la huella producida en el nanocomposite posee una estructura lisa que no existe en la huella de desgaste de la matriz de polisulfona de la figura VII.15 .

El fenómeno de desgaste por adhesión provoca una transferencia del material de una superficie a otra. Cuando dos superficies que se encuentren en contacto, las cuales al estar sometidas a un deslizamiento producen una transferencia de material sin una significativa rotura de la cadena principal del polímero [Briscoe 1990; Briscoe 1991; Lu 1995] con un desprendimiento del material polimérico de la superficie de manera más suave que con respecto a un desprendimiento abrasivo.

Este mecanismo se repite entre las diferentes rugosidades del material, dando lugar a la transferencia de material polimérico evitando el desgaste abrasivo acusado.

Este comportamiento de adhesión permite la transferencia de material de manera laminar y así las partículas que han sido separadas de la aspereza pueden permanecer unida a la otra aspereza como material transferido de una superficie a otra, como se muestra en la siguiente Figura VII.17:

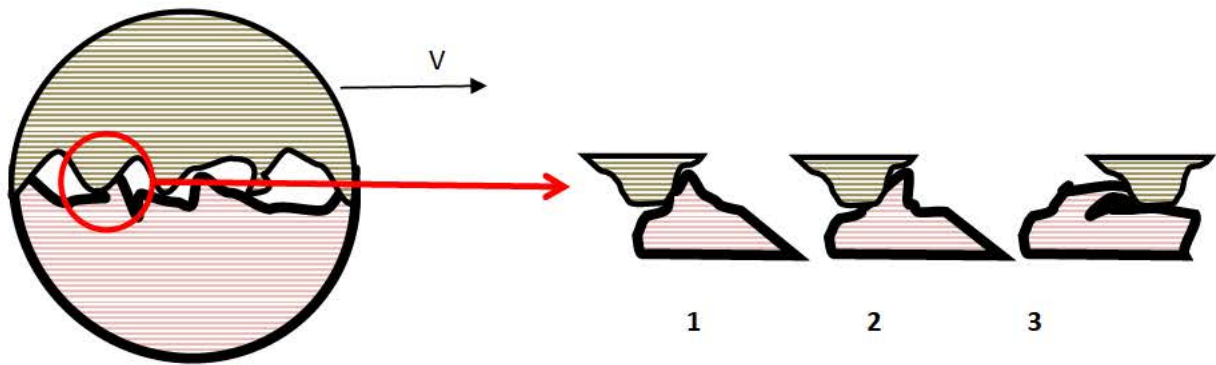


Figura VII.17 Comportamiento de adhesión provoca una transferencia del material de una superficie a otra [Briscoe 1990]

En primer lugar, es necesario que las rugosidades de ambas superficies (acero-polímero) se pongan en contacto (1). A continuación, alguna de las rugosidades del material polimérico a ensayo se fractura por un lugar contrario de la dirección de deslizamiento (2). Dando lugar a la transferencia del material polimérico por parte de la rugosidad en la superficie del acero dejando finalmente el material desplazado sobre la nueva superficie del material polimérico (3). Tal y como se observa en la siguiente Figura VII.18, donde observamos con mayor detalle, este fenómeno de adhesión con ondulaciones y además líneas continuas que pueden tratarse de arrastre de nanopartículas. Este fenómeno ha sido ya estudiado en la literatura, en nanocomposites de matriz PEEK [Zhang 2008] y PMMA [Avolio 2010]. Los nanocompuestos demostraron la óptima resistencia al desgaste, que fue atribuida a la menor deformación perpendicular de la matriz polimérica y a la capa superficial involucrada en los procesos de fricción por adhesión. Evidenciando que las superficies de desgaste de los nanocomposites son mucho más suaves que con respecto a la matriz polimérica de origen.

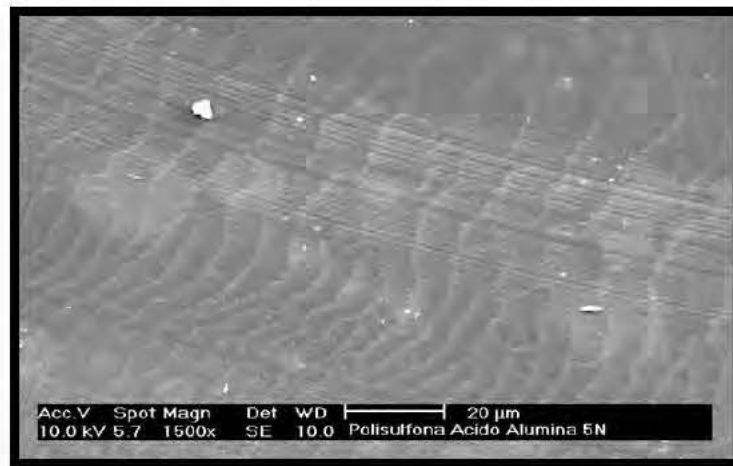


Figura VII.18 Imagen SEM de la superficie sometida a abrasión del nanocomposite con 3% alúmina ácido palmítico.

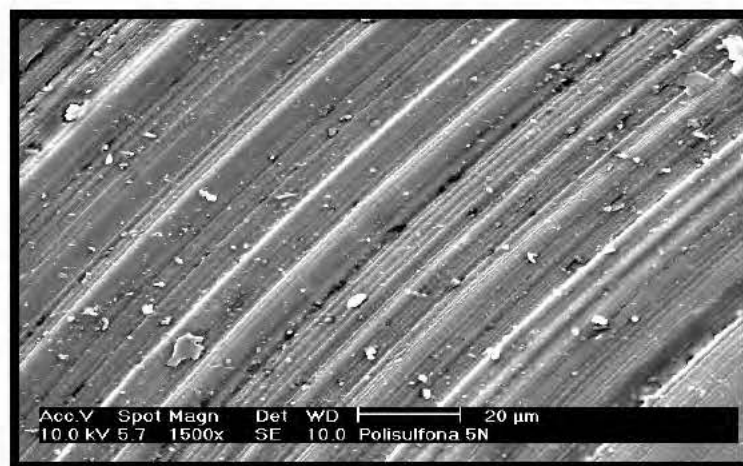


Figura VII.19 Microestructura de un ensayo de abrasión de la matriz de polisulfona, por SEM.

No obstante, y por el contrario, para el caso concreto de la polisulfona Figura VII.19 se observan micro fracturas de tipo dúctil y un proceso abrasivo más claro. Este fenómeno de fatiga superficial en polímeros se puede explicar mediante dos mecanismos[Tanaka 1986], [Friedrich 2011]:

El primero, se refiere a las deformaciones cíclicas provocadas por las rugosidades en la superficie de la bola de acero en contacto continuo con el polímero. Por otro lado, se puede producir el desprendimiento del material debido a la concentración de tensiones superficiales en las asperezas creadas de la superficie del polímero.

En el proceso de abrasión tan acusado como se observa Figura VII.19 de SEM de la matriz de PSF, se puede producir por deformación de la matriz a causa de la penetración de una aspereza de mayor dureza bola de acero, la resistencia al movimiento del material polimérico y finalmente la separación por el trabajo de fractura y/o por un mecanismo de micro corte en la superficie de la matriz polimérica.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

VIII.1 CONCLUSIONES.

Nuestro estudio sugiere un método biocompatible de modificación superficial a partir de las sales de los diferentes ácidos carboxílicos adsorbidos en la superficie de las nanopartículas. Posteriormente y mediante la incorporación de estas nanopartículas por mezcla en fundido en el polímero, dan como resultado final la mejora de las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste de la matriz de polisulfona. Siendo, en general, de gran relevancia las marcadas diferencias en las propiedades de los nanocomposites, dependiendo del ácido carboxílico C_{16} - C_{22} utilizado en la modificación superficial de las nanopartículas y manteniendo en todos los casos las propiedades ópticas del material de origen.

Basándonos en el trabajo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

-La afirmación de que las nanopartículas de γ -alúmina fueron modificadas superficialmente a partir de las diferentes sales de los ácidos carboxílicos C_{16} - C_{22} a partir de un método de modificación totalmente biocompatible, por vía acuosa, se confirmó, con la técnica de termogravimetría (TGA) y Espectroscopia infrarroja (FTIR).

-Los espectros FTIR de las nanopartículas modificadas, presentan nuevos picos localizados en la región de $(1590-1410\text{cm}^{-1})$ separados $180-120\text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere que el complejo de coordinación creado entre el anión carboxilato y el catión Al(III) en la superficie de las nanopartículas de γ -alúmina es bidentado tipo puente.

- Los análisis por termogravimetría (TGA) de las nanopartículas de γ -alúmina modificadas superficialmente, muestran consistentemente con los resultados obtenidos en la técnica de espectroscopia infrarroja, la quimiadsorción de los ácidos carboxílicos en la superficie de las nanopartículas. .

- Las mediciones de superficie específica mediante el método BET junto con los resultados de TGA determinaron que las moléculas de ácido carboxílico forman esencialmente una monocapa, con una densidad superficial entre 1.5 y $3.1(\text{molécula}/\text{nm}^2)$, en concordancia con diferentes valores publicados en la literatura [Capelle 2003], [Roonasi 2009], [Nianqiang 2004] sobre la óptima densidad de empaquetamiento de los carboxilatos en la superficie de las nanopartículas.

-Mediante un procedimiento en dos etapas: microextrusión y microinyección, ha sido posible producir las probetas necesarias para la caracterización de las propiedades de los diferentes nanocomposites desarrollados en este estudio.

-Las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido FE-SEM, de las probetas micro-inyectadas y fracturadas criogénicamente muestran con claridad que el tratamiento superficial con los ácidos carboxílicos , ayuda a la dispersión y a contrarrestar las fuerzas de atracción entre partícula-partícula, reduciendo el tamaño de los aglomerados y mejorando la interface entre la partícula y el polímero.

-El estudio de la transmitancia de todas las muestras a 800 nm, confirma que el tratamiento con los ácidos grasos palmítico, erúico y esteárico, mejora la dispersabilidad de las nanopartículas y protege al polímero matriz del efecto degradativo de la alúmina. No se ha encontrado el mismo efecto cuando se emplea ácido oleico.

Contrariamente a lo que se debería esperar por el "efecto de confinamiento", la temperatura de transición vítrea de los nanocomposites apenas varía con el contenido en alúmina independientemente del ácido graso empleado. Esta ausencia de efecto se ha atribuido a la gran densidad de enmarañamientos de la PSF que es la causante de la restricción de la movilidad de las cadenas del polímero. El efecto de confinamiento debe estar pues limitado en una región muy pequeña cercana a la superficie de la nanopartículas, no provocando ningún efecto sobre el comportamiento de relajación en las cadenas del polímero.

- La variación del módulo de elasticidad de los nanocomposites sigue el modelo micromecánico de materiales compuestos reforzados con partículas con una interface débil. Los mayores aumentos se han encontrado para los ácidos esteárico, erúico y palmítico. No obstante, se ha encontrado que las propiedades mecánicas del estado de referencia no se corresponden con las propiedades mecánicas del polímero virgen porque en las condiciones de procesado empleadas, las probetas retienen parte de la orientación extra del fundido causada por la presencia de nanopartículas. Aunque no ha sido posible determinar experimentalmente las propiedades mecánicas de la matriz sometida al mismo

flujo extensional que en el nanocomposite, se ha desarrollado un método para determinarlas, resultando ser E_M^* de 2510 ± 40 MPa, que es 3% mayor que el valor medido de la polisulfona virgen.

- El análisis de la resistencia a tracción revela un papel importante de la zona interfacial. La resistencia a tracción en base a los resultados obtenidos en los nanocompuestos muestra que las partículas tratadas con los ácidos esteárico, erúcico y palmítico actúan como barreras al crecimiento de grieta. Coherente con el análisis de datos del módulo de Young, también se ha encontrado un estado de referencia diferente resultando ser de $\sigma_M^* = 117 \pm 6$ MPa, que es un 13% superior a la tensión de fluencia de la polisulfona de origen, que fue de $\sigma_M = 104 \pm 3$ MPa.

-La microestructura de los nanocomposites muestra con claridad que cuando las nanopartículas están químicamente modificadas con los ácidos esteárico, erúcico y palmítico, se observa una región de influencia alrededor de la nanopartícula muy diferente de la microestructura fuera de dicha región, en la que parece que el crecimiento de la grieta es más lento. En el caso del nanocomposite con alúmina sin ningún tratamiento superficial y con el mismo contenido de nanorrefuerzo, se observa una microestructura con microcavidades, posiblemente causada por el aumento del tamaño de aglomerado de las nanopartículas y la escasa interacción entre partícula y matriz polimérica.

- En los termogramas realizados por DSC de las nanopartículas de alúmina modificadas con los ácidos esteárico, erúcico y palmítico, se han encontrado una o dos endotermas en torno a $120-150^\circ\text{C}$ que se han asociado a la fusión de la fase cristalina de los ácidos anclados a la superficie de la nanopartícula. Esta transición aparece desplazada más de 100°C respecto a la fusión de los ácidos puros ($10-70^\circ\text{C}$). Estos resultados indican que los ácidos grasos forman cristales en la superficie de las nanopartículas, lo cual no ha sido reportado en la literatura hasta ahora.

-En presencia de PSF, la fusión de los cristales de estos ácidos se desplaza unos 50°C situándose cerca de la temperatura de transición vítrea de la PSF y, en el caso del ácido palmítico, por encima de ésta. Estos resultados permiten sugerir la hipótesis de que en el enfriamiento debe haber algún tipo de exclusión del polímero matriz de la región interfacial para permitir la cristalización de los ácidos lo cual debería dejar a la matriz en un estado compresivo posiblemente responsable del aumento de resistencia observado.

- Los valores de trabajo a la rotura obtenidos mediante ensayos Small Punch Test son consistentes con el aumento de resistencia medido en ensayos de tracción uniaxial. Se han observado aumentos en torno a 25 – 40% cuando las nanopartículas se modifican con los ácidos erúcico, palmítico y esteárico no observándose ningún efecto cuando se emplea ácido oleico.

-En los ensayos de desgaste por abrasión de los nanocomposites con alúmina sin ningún tratamiento superficial, se observa que la resistencia al desgaste empeora debido, probablemente a un cambio en el mecanismo de desgaste: al no haber una buena adhesión interfacial y ser un refuerzo de alta dureza, las nanopartículas de alúmina actúan como otro vehículo más de desgaste. Sin embargo, cuando se emplea alúmina tratada con los ácidos palmítico y erúcico, la resistencia al desgaste aumenta en torno al 10%.

CAPÍTULO 9

BIBLIOGRAFÍA

IX.1 BIBLIOGRAFIA.

- (EU), C. R. (14 January 2011). on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Nº 10.
- Aalaie, J., G. Khanbabaie, A. R. Khoshniyat (2007). "Study on Steady Shear, Morphology and Mechanical Behavior of Nanocomposites based on Polyamide 6." Journal of Macromolecular Science: Physics **46**(2): 305-316.
- Aguirre, A., B. Mendoza, M. J. Levine (1989). "INVITRO CHARACTERIZATION OF HUMAN SALIVARY LUBRICATION." Archives of Oral Biology **34**(8): 675-677.
- Aguirre, A., B. Mendoza, M. S. Reddy (1989b). "Lubrication of selected salivary molecules and artificial salivas." Dysphagia **4**(2): 95-100.
- Aitken, C., W. J. Koros and D. R. Paul (1992). "Gas transport properties of biphenol polysulfones." Macromolecules **25**(14): 3651-3658.
- Aitken, C., J. McHattie and D. Paul (1992). "Dynamic mechanical behavior of polysulfones." Macromolecules **25**(11): 2910-2922.
- Alexander, M. R., G. Beamson, C. J. Blomfield (2001). "Interaction of carboxylic acids with the oxyhydroxide surface of aluminium: poly(acrylic acid), acetic acid and propionic acid on pseudoboehmite." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **121**(1-3): 19-32.
- Allara, D. L. and R. G. Nuzzo (1985). "Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface." Langmuir **1**(1): 45-52.
- Allen, N. S. and J. F. McKellar (1977). "Photochemical reactions in a commercial poly(ether sulfone)." Journal of Applied Polymer Science **21**(4): 1129-1135.
- Anaya, S., B. Serrano, B. Herrero (2014). "γ-Alumina Modification with Long Chain Carboxylic Acid Surface Nanocrystals for Biocompatible Polysulfone Nanocomposites." ACS applied materials & interfaces **6**(16): 14460-14468.
- Ash, B. J., J. Stone, D. F. Rogers (2000). Investigation into the Thermal and Mechanical Behavior of PMMA/Alumina Nanocomposites. MRS Proceedings, Cambridge Univ Press.
- Ash, B. J., D. F. Rogers, C. J. Wiegand (2002). "Mechanical properties of Al₂O₃/polymethylmethacrylate nanocomposites." Polymer Composites **23**(6): 1014-1025.
- Ash, B. J., R. W. Siegel and L. S. Schadler (2004). "Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **42**(23): 4371-4383.
- Ash, B. J., R. W. Siegel and L. S. Schadler (2004). "Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites." Macromolecules **37**(4): 1358-1369.
- Auerkari, P. (1996). Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics, Technical Research Centre of Finland Finland.
- Avella, M., M. E. Errico and G. Gentile (2007). PMMA based nanocomposites filled with modified CaCO₃ nanoparticles. Macromolecular symposia, Wiley Online Library.
- Avolio, R., G. Gentile, M. Avella (2010). "Synthesis and characterization of poly (methylmethacrylate)/silica nanocomposites: Study of the interphase by solid-state NMR and structure/properties relationships." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **48**(23): 5618-5629.
- Bagley, E. B. (1957). "END CORRECTIONS IN THE CAPILLARY FLOW OF POLYETHYLENE." Journal of Applied Physics **28**(5): 624-627.
- Bangarusampanth, D. S., H. Ruckdäschel, V. Altstädt (2009). "Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites." Polymer **50**(24): 5803-5811.
- Barbour, P. S. M., D. C. Barton and J. Fisher (1997). "The influence of stress conditions on the wear of UHMWPE for total joint replacements." Journal of Materials Science-Materials in Medicine **8**(10): 603-611.

- Bauer, F., H.-J. Gläsel, U. Decker (2003). "Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance." Progress in Organic Coatings **47**(2): 147-153.
- Benítez Guerrero, M., L. Pérez Maqueda, P. Pena Castro (2013). "Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica." Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio **52**(6): 251-267.
- Bhimaraj, P., D. L. Burris, J. Action (2005). "Effect of matrix morphology on the wear and friction behavior of alumina nanoparticle/poly (ethylene) terephthalate composites." Wear **258**(9): 1437-1443.
- Bhimaraj, P., D. Burris, W. G. Sawyer (2008). "Tribological investigation of the effects of particle size, loading and crystallinity on poly (ethylene) terephthalate nanocomposites." Wear **264**(7): 632-637.
- Bihari, P., M. Vippola, S. Schultes (2008). "Optimized dispersion of nanoparticles for biological in vitro and in vivo studies." Particle and Fibre Toxicology **5**(1): 14.
- Bolhuis, P. G., A. A. Louis and J. P. Hansen (2002). "Influence of Polymer-Excluded Volume on the Phase-Behavior of Colloid-Polymer Mixtures." Physical Review Letters **89**(12): 128302.
- Brandao, L. S., L. C. Mendes, M. E. Medeiros (2006). "Thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/lamellar zirconium phosphate nanocomposites." Journal of Applied Polymer Science **102**(4): 3868-3876.
- Brandrup, J., Ed. (1999). Polymer handbook. Chaper VII, pVII/52.
- Brassard, J. D., Sarkar, D. K., & Perron, J. (2012). "Surface modification and functionalization of oxide nanoparticles for superhydrophobic applications." Advanced Materials Research **Vol. 409** (pp. 469-473).
- Briscoe, B. (1981). "Wear of polymers: an essay on fundamental aspects." Tribology International **14**(4): 231-243.
- Briscoe, B. (1990). "Materials aspects of polymer wear." Scripta Metallurgica et Materialia **24**(5): 839-844.
- Briscoe, B. and S. Sinha (2002). "Wear of polymers." Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology **216**(6): 401-413.
- Briscoe, T. L. and P. C. Sprunger (1991). Replaceable wear element and method, Google Patents.
- Bronstein, L. M., X. Huang, J. Retrum (2007). "Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation." Chemistry of Materials **19**(15): 3624-3632.
- Brown, H. R. and T. P. Russell (1996). "Entanglements at polymer surfaces and interfaces." Macromolecules **29**(2): 798-800.
- Butt, H.-J., K. Graf and M. Kappl (2004). Effects at Charged Interfaces. Physics and Chemistry of Interfaces, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 57-79.
- Cahn, R. W., J. Zarzycki, P. Haasen (1991). Materials science and technology: a comprehensive treatment. "Elastic properties of composites" Vch Verlagsgesellschaft Mbh.
- Cahn, R. W., P. Haasen, E. J. Kramer (1993). Materials Science and Technology, Structure and Properties of Composites, Wiley.
- Callejas-Fernandez, J., R. Martínez-García, R. Hidalgo-Alvarez (1992). "The role of ξ -potential in the colloid stability of calcium oxalate dihydrate dispersions. 2. Effect of several additives." Colloids and Surfaces **66**(2): 129-137.
- Capelle, H. A., L. G. Britcher and G. E. Morris (2003). "Sodium stearate adsorption onto titania pigment." Journal of Colloid and Interface Science **268**(2): 293-300.
- Carrión, F. J., A. Arribas, M.-D. Bermúdez (2008). "Physical and tribological properties of a new polycarbonate-organoclay nanocomposite." European Polymer Journal **44**(4): 968-977.
- Cedeño, F. O., M. a. M. Prieto, A. Espina (2001). "Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry." Thermochimica Acta **369**(1-2): 39-50.
- Cervera, S. A., Z. A. J. Herrero, A. J. I. Esmoris (2010). Bracket de plástico autoligado con tapas-clip variables y proceso de fabricación.

- Cinausero, N., N. Azema, J.-M. L. Cuesta (2011). "Impact of modified alumina oxides on the fire properties of PMMA and PS nanocomposites." Polymers for Advanced Technologies **22**(12): 1931-1939.
- Clark, W. R. and D. Gao (2002). Properties of membranes used for hemodialysis therapy. Seminars in dialysis, Wiley Online Library.
- Crosby, A. J. and J. Y. Lee (2007). "Polymer nanocomposites: The "nano" effect on mechanical properties." Polymer Reviews **47**(2): 217-229.
- Crosby, A. J. and J. Y. Lee (2007). "Polymer Nanocomposites: The "Nano" Effect on Mechanical Properties." Polymer Reviews **47**(2): 217-229.
- Chakradhar, R. P. S. and V. Dinesh Kumar (2012). "Water-repellent coatings prepared by modification of ZnO nanoparticles." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **94**(0): 352-356.
- Chen, J., P. Chen, L. Wu (2006). "Enhanced fibrillation of LCP by CaCO₃ whisker in polysulfone matrix through increasing elongational stress." Polymer **47**(15): 5402-5410.
- Chen, J., P. Chen, L. Wu (2007). "Fibrillation of liquid crystalline polymer in polysulfone promoted by increased system elasticity via adding nano-silica." Polymer **48**(14): 4242-4251.
- Chowdhury, S. K. R., A. Mishra, B. Pradhan (2004). "Wear characteristic and biocompatibility of some polymer composite acetabular cups." Wear **256**(11-12): 1026-1036.
- Christel, P. S. (1992). "Biocompatibility of Surgical-Grade Dense Polycrystalline Alumina." Clinical Orthopaedics and Related Research **282**: 10-18.
- Christmann, A., P. Lenny, J. C. Quantin (2011). "Mechanical behaviour at large strain of polycarbonate nanocomposites during uniaxial tensile test." Polymer **52**(18): 4033-4044.
- Christoph Batz-Sohn, H.-M. D., W. D. Wolfgang Lortz and F. D. Arnold Storeck (2008). Dispersion of Aluminium Oxide, coating composition and ink-absorbing medium.
- Chuai, C. Z., K. Almdal and J. Lyngaae-Jorgensen (2003). "Phase continuity and inversion in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends." Polymer **44**(2): 481-493.
- Dahe, G. J., R. S. Teotia and J. R. Bellare (2012). "The role of zeolite nanoparticles additive on morphology, mechanical properties and performance of polysulfone hollow fiber membranes." Chemical Engineering Journal **197**(0): 398-406.
- Davis, H. L. (1931). "The Dispersion of Alumina by Acids." The Journal of Physical Chemistry **36**(3): 949-960.
- Dawson, R. M. C., Elliott, D. C., Elliott, W. H., and Jones, K. M., Ed. (1986). Data for Biochemical Research. Oxford, Clarendon Press.
- Dazhu, C., Y. Haiyang, H. Pingsheng (2005). "Rheological and extrusion behavior of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites." Composites Science and Technology **65**(10): 1593-1600.
- Dickens, P. M., J. L. Sullivan and J. K. Lancaster (1986). "SPEED EFFECTS ON THE DRY AND LUBRICATED WEAR OF POLYMERS." Wear **112**(3-4): 273-289.
- Dintcheva, N. T., R. Arrigo, M. Morreale (2011). "Effect of elongational flow on morphology and properties of polymer/CNTs nanocomposite fibers." Polymers for Advanced Technologies **22**(12): 1612-1619.
- Douglas, W. H., E. S. Reeh, N. Ramasubbu (1991). "STATHERIN - A MAJOR BOUNDARY LUBRICANT OF HUMAN SALIVA." Biochemical and Biophysical Research Communications **180**(1): 91-97.
- Dunne, N. J., D. Leonard, C. Daly (2006). "Validation of the small-punch test as a technique for characterizing the mechanical properties of acrylic bone cement." Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine **220**(1): 11-21.
- El-Hibri, M. J. and S. A. Weinberg (2002). Polysulfones. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc.
- Elias, L., F. Fenouillot, J. C. Majeste (2008). "Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension." Polymer **49**(20): 4378-4385.
- Fasman, G. D., Ed. (1989). Practical Handbook of Biochemistry and Molecular Biology. Boca Raton, FL, CRC Press.

- Faucheu, J., C. Gauthier, L. Chazeau (2010). "Properties of polymer/clay interphase in nanoparticles synthesized through in-situ polymerization processes." Polymer **51**(20): 4462-4471.
- Fendler, J. H. (1991). "Surfaces, interfaces, and colloids—principles and applications. By D. Myers, VCH Publishers, New York 1991, 433 pp., bound, DM 84,—, ISBN 1-56081-033-5." Advanced Materials **3**(10): 515-515.
- Frank, F. C. a. L., B.R. (1967). "On the theory of Herztian fracture." Proc. R. Soc **706**: 291-306.
- Friedrich, K. and A. K. Schlarb (2011). Tribology of polymeric nanocomposites: friction and wear of bulk materials and coatings, Elsevier.
- Fu, S.-Y., X.-Q. Feng, B. Lauke (2008). "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites." Composites Part B: Engineering **39**(6): 933-961.
- Garces, J. M., D. J. Moll, J. Bicerano (2000). "Polymeric nanocomposites for automotive applications." Advanced Materials **12**(23): 1835-1839.
- García, M., M. De Rooij, L. Winnubst (2004). "Friction and wear studies on nylon-6/SiO₂ nanocomposites." Journal of Applied Polymer Science **92**(3): 1855-1862.
- Giddings, V. L., S. M. Kurtz, C. W. Jewett (2001). "A small punch test technique for characterizing the elastic modulus and fracture behavior of PMMA bone cement used in total joint replacement." Biomaterials **22**(13): 1875-1881.
- Goodier, S. T. y. J. N. (1975). Teoria De La Elasticidad. Bilbao, Urmo.
- Goyal, R., A. Tiwari and Y. Negi (2008). "Microhardness of PEEK/ceramic micro-and nanocomposites: Correlation with Halpin–Tsai model." Materials Science and Engineering: A **491**(1): 230-236.
- Guo, Z., T. Pereira, O. Choi (2006). "Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties." Journal of Materials Chemistry **16**(27): 2800-2808.
- Gupta, S., P. C. Ramamurthy and G. Madras (2011). "Covalent Grafting of Polydimethylsiloxane over Surface-Modified Alumina Nanoparticles." Industrial & Engineering Chemistry Research **50**(11): 6585-6593.
- Gupta, S., P. C. Ramamurthy and G. Madras (2011). "Synthesis and characterization of flexible epoxy nanocomposites reinforced with amine functionalized alumina nanoparticles: a potential encapsulant for organic devices." Polymer Chemistry **2**(1): 221-228.
- H. Herzt (1881). "On the contact of elastic solids." Math **92**: 156-171.
- Hakimelahi, H. R., L. Hu, B. B. Rupp (2010). "Synthesis and characterization of transparent alumina reinforced polycarbonate nanocomposite." Polymer **51**(12): 2494-2502.
- Hassan-Nejad, M., J. Ganster, A. Bohn (2009). "Bio-Based Nanocomposites of Cellulose Acetate and Nano-Clay with Superior Mechanical Properties." Macromolecular Symposia **280**: 123-129.
- Hoffmann, T., D. Pospiech, B. Kretzschmar (2007). "Modification of Polysulfones by Carboxylic Acids." High Performance Polymers **19**(1): 48-61.
- Hou, X., C. Shan and K.-L. Choy (2008). "Microstructures and tribological properties of PEEK-based nanocomposite coatings incorporating inorganic fullerene-like nanoparticles." Surface and Coatings Technology **202**(11): 2287-2291.
- Hu, Y., S. Zhou and L. Wu (2009). "Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization." Polymer **50**(15): 3609-3616.
- Hu, Y. Q., S. X. Zhou and L. M. Wu (2009). "Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization." Polymer **50**(15): 3609-3616.
- Hu, Y. Q., G. X. Gu, S. X. Zhou (2011). "Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO₂ nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent." Polymer **52**(1): 122-129.
- Huber, M. T. (1904). "Zur theorie der berührung fester elastische körper. Ann. . " Phys. (Leipzig) **43**(61): 153–163.
- Hull, D. and T. Clyne (1996). An introduction to composite materials, Cambridge university press.

- Hunter, R., Ed. (1987). Foundations of colloid science Oxford, Claredon Press.
- Hussain, F., M. Hojjati, M. Okamoto (2006). "Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview." Journal of Composite Materials **40**(17): 1511-1575.
- Ikhlaq, A., D. R. Brown and B. Kasprzyk-Hordern (2012). "Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals." Applied Catalysis B: Environmental **123–124**(0): 94-106.
- Inoue, T., K. Yase, K. Inaoka (1987). "Molecular orientation and growth mechanism of several fatty acids with different lengths." Journal of Crystal Growth **83**(3): 306-310.
- Jaekel, D. J., D. W. MacDonald and S. M. Kurtz (2011). "Characterization of PEEK biomaterials using the small punch test." Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials **4**(7): 1275-1282.
- Jana, S. C. and S. Jain (2001). "Dispersion of nanofillers in high performance polymers using reactive solvents as processing aids." Polymer **42**(16): 6897-6905.
- Jawahar, P., R. Gnanamoorthy and M. Balasubramanian (2006). "Tribological behaviour of clay – thermoset polyester nanocomposites." Wear **261**(7–8): 835-840.
- Jen-Chieh, L., J. Jau-Ho and L. Chia-Chen (2006). "Dispersion of nano-sized gamma-alumina powder in non-polar solvents." Journal of the American Ceramic Society **89**(3).
- Jen-Chieh, L., J. Jau-Ho and L. Chia-Chen (2006). "Dispersion of nano-sized gamma -alumina powder in non-polar solvents." Journal of the American Ceramic Society **89**(3): 882-887.
- Jin Kim, D., P. Hyun Kang and Y. Chang Nho (2004). "Characterization of mechanical properties of γ Al₂O₃ dispersed epoxy resin cured by γ -ray radiation." Journal of Applied Polymer Science **91**(3): 1898-1903.
- Johnson., K. L. (1985). Contact Mechanics. Londres, Cambridge University Press.
- Jose, A. J., M. Alagar and A. S. Aprem (2012). "Thermal and Barrier Properties of Organoclay-filled Polysulfone Nanocomposites." International Journal of Polymeric Materials **61**(7): 544-557.
- Jose, A. J., M. Alagar and A. S. Aprem (2012). "Thermal and Barrier Properties of Organoclay-filled Polysulfone Nanocomposites." International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials **61**(7): 544-557.
- K. Parker, R. T. S., R. W. Siegel, R. Ozisik, J. C. Cabanelas, B. Serrano, C. Antonelli, J. Baselga (2010). "Molecular probe technique for determining local thermal transitions: The glass transition at Silica/PMMA nanocomposite interfaces." Polymer **51**: 4891-4898.
- Kaneko, F., K. Yamazaki, M. Kobayashi (1996). "Mechanism of the $\gamma \rightarrow \alpha$ and $\gamma_1 \rightarrow \alpha_1$ reversible solid-state phase transitions of erucic acid." The Journal of Physical Chemistry **100**(21): 9138-9148.
- Kao, H. C. and W. C. Wei (2000). "Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of θ -Alumina to α -Alumina." Journal of the American Ceramic Society **83**(2): 362-368.
- Karamipour, S., H. Ebadi-Dehaghani, D. Ashouri (2011). "Effect of nano-CaCO₃ on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: Experiments and models." Polymer Testing **30**(1): 110-117.
- Kardos, J. (1985). "The role of the interface in polymer composites- Some myths, mechanisms, an modifications." Molecular characterization of composite interfaces: 1-11.
- Khokhlova, T. (2008). "Adsorption properties of alumina modified by stearic and oleic acids." Moscow University Chemistry Bulletin **63**(4): 188-191.
- Kim, D. K., Y. Zhang, W. Voit (2001). "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **225**(1–2): 30-36.
- Kim, S., L. Chen, J. K. Johnson (2007). "Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment." Journal of Membrane Science **294**(1–2): 147-158.
- Kobayashi, T. O., JP); Suzuki, Eiji (Osaka, JP); Uchiyama, Yoshitaka (Toyama, JP) (1990). Pin-on-disk type wear testing device. Patent. U. S. S. L. (Osaka). . **4966030**.

- Kong, D., H. Yang, Y. Yang (2004). "Dispersion behavior and stabilization mechanism of alumina powders in silica sol." Materials Letters **58**(27–28): 3503-3508.
- Kovačević, V., M. Leskovac and S. Lučić Blagojević (2002). "Morphology and failure in nanocomposites. Part II: surface investigation." Journal of Adhesion Science and Technology **16**(14): 1915-1929.
- Kovačević, V., S. Lučić and M. Leskovac (2002). "Morphology and failure in nanocomposites. Part I: Structural and mechanical properties." Journal of Adhesion Science and Technology **16**(10): 1343-1365.
- Kuo, M. C., C. M. Tsai, J. C. Huang (2005). "PEEK composites reinforced by nano-sized SiO₂ and Al₂O₃ particulates." Materials Chemistry and Physics **90**(1): 185-195.
- Kurokawa, M., Y. Uchiyama and S. Nagai (2000). "Tribological properties and gear performance of polyoxymethylene composites." Journal of tribology **122**(4): 809-814.
- Kurtz, S. M., J. R. Foulds, C. W. Jewett (1997). "Validation of a small punch testing technique to characterize the mechanical behaviour of ultra-high-molecular-weight polyethylene." Biomaterials **18**(24): 1659-1663.
- Lawn, B. and R. Wilshaw (1975). "Indentation fracture: principles and applications." Journal of Materials Science **10**(6): 1049-1081.
- Lawn., B. R. (1998). "Indentation of ceramics with spheres: A century after hertz." J. Am. Ceram. Soc. **81**(8): 1977–1994.
- Lee, B. I. and U. Paik (1993). "Dispersion of alumina and silica powders in non-aqueous media: Mixed-solvent effects." Ceramics International **19**(4): 241-250.
- Lee, D. H. and R. A. Condrate (1995). "AN FTIR SPECTRAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL SPECIES FOUND ON ALUMINA SURFACES." Materials Letters **23**(4-6): 241-246.
- Lee, J.-Y., D.-P. Lim and D.-S. Lim (2007). "Tribological behavior of PTFE nanocomposite films reinforced with carbon nanoparticles." Composites Part B: Engineering **38**(7): 810-816.
- Lei, H., N. Bu, R. Chen (2010). "Chemical mechanical polishing of hard disk substrate with α -alumina-g-polystyrene sulfonic acid composite abrasive." Thin Solid Films **518**(14): 3792-3796.
- Li, X. G. and M. R. Huang (1999). "Thermal degradation of bisphenol A polysulfone by high-resolution thermogravimetry." Reactive & Functional Polymers **42**(1): 59-64.
- Li, Y. H., C. H. Chen, J. Li (2011). "Synthesis and characterization of bionanocomposites of poly(lactic acid) and TiO₂ nanowires by in situ polymerization." Polymer **52**(11): 2367-2375.
- Li, Y. J. and H. Shimizu (2004). "Novel morphologies of poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide 6 (PA6) blend nanocomposites." Polymer **45**(22): 7381-7388.
- Liang, J.-Z. and R. K. Y. Li (1999). "Rheological properties of glass bead-filled low-density polyethylene composite melts in capillary extrusion." Journal of Applied Polymer Science **73**(8): 1451-1456.
- Lim, M. S., K. Feng, X. Chen (2007). "Adsorption and Desorption of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Aluminum Oxide." Langmuir **23**(5): 2444-2452.
- Lisa, G., E. Avram, G. Paduraru (2003). "Thermal behaviour of polystyrene, polysulfone and their substituted derivatives." Polymer Degradation and Stability **82**(1): 73-79.
- Liu, J.-C., J.-H. Jean and C.-C. Li (2006). "Dispersion of Nano-Sized γ -Alumina Powder in Non-Polar Solvents." Journal of the American Ceramic Society **89**(3): 882-887.
- Lu, Y. Q. and J. D. Miller (2002). "Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy." Journal of Colloid and Interface Science **256**(1): 41-52.
- Lu, Z. and K. Friedrich (1995). "On sliding friction and wear of PEEK and its composites." Wear **181**: 624-631.
- Lysenko, V., A. Anisimov, V. Mali (2014). "Microhardness of ceramics produced from different alumina nanopowders by different techniques." Inorganic Materials **50**(5): 537-540.
- Majid, M., E.-D. Hassan, A. Davoud (2011). "A study on the effect of nano-ZnO on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: Experiments and models." Composites Part B: Engineering **42**(7): 2038-2046.
- Malucelli, G., P. Palmero, S. Ronchetti (2010). "Effect of various alumina nano-fillers on the thermal and mechanical behaviour of low-density polyethylene–Al₂O₃ composites." Polymer International **59**(8): 1084-1089.

- Mark, J. E. (2007). Physical properties of polymers handbook "Reinforcement theories", Springer New York.
- Mehta, H., H. Wangshul and S. Kanagaraj (2011). "STUDIES ON MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES/HIGH-DENSITY POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES BY SMALL PUNCH TECHNIQUE." International Journal of Nanoscience **10**(01n02): 247-251.
- Milliman, H. W., M. Sánchez-Soto, A. Arostegui (2012). "Structure–property evaluation of trisilanolphenyl POSS®/polysulfone composites as a guide to POSS melt blending." Journal of Applied Polymer Science **125**(4): 2914-2919.
- Mills, N. J. (1974). "The role of entanglement networks in the fracture of polysulfone." Rheologica Acta **13**(2): 185-190.
- Min Ho, L., D. Cheol Ho, K. Jeong Ho (2006). "Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing." Polymer **47**(12): 4359-4369.
- Mishra, A. K., S. Bose, T. Kuila (2012). "Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells." Progress in Polymer Science **37**(6): 842-869.
- Moghaddam, L., D. J. Martin, P. J. Halley (2009). "Vibrational spectroscopic studies of laboratory scale polymer melt processing: Application to a thermoplastic polyurethane nanocomposite." Vibrational Spectroscopy **51**(1): 86-92.
- Müller M, K. M., M. Moeller Ed. (2012). "Polymers at interfaces and surfaces and in confined geometries, Chapter 1.15 in "Polymer Science: a comprehensive reference". Oxford, , Elsevier, .
- Nano, Z. (2007.). Zetasizer Nano User Manual. Malvern Instruments Ltd.: Worcestershire, . United Kingdom.
- Nayak, L., M. Rahaman, D. Khastgir (2011). "Thermal and electrical properties of carbon nanotubes based polysulfone nanocomposites." Polymer Bulletin **67**(6): 1029-1044.
- Nayak, L., D. Khastgir and T. K. Chaki (2012). "Study of alternating current impedance analysis and dielectric properties of carbon nanotube-based polysulfone nanocomposites." Polymer Composites **33**(1): 85-91.
- Ng, L. Y., C. P. Leo and A. W. Mohammad (2011). "Optimizing the incorporation of silica nanoparticles in polysulfone/poly(vinyl alcohol) membranes with response surface methodology." Journal of Applied Polymer Science **121**(3): 1804-1814.
- Nguyen, M. T. and A. F. Diaz (1994). "A novel method for the preparation of magnetic nanoparticles in a polypyrrole powder." Advanced Materials **6**(11): 858-860.
- Nianqiang, W., F. Lei, S. Ming (2004). "Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles." Nano Letters **4**(2).
- Norman N.Li, A. G. F., W.S Wiston Ho. (2008). Avanced Membrane Technology and Applications. New Jersey, Canada, John Wiley.
- Okassa, L. N., H. Marchais, L. Douziech-Eyrolles (2007). "Optimization of iron oxide nanoparticles encapsulation within poly(D,L-lactide-co-glycolide) sub-micron particles." European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics **67**(1): 31-38.
- Olmos, D., S. Prolongo and J. González-Benito (2014). "Thermo-mechanical properties of polysulfone based nanocomposites with well dispersed silica nanoparticles." Composites Part B: Engineering **61**: 307-314.
- Ostwald, W. (1925). "Ueber die geschwindigkeitsfunktion der viskositat disperser systeme I." Kolloid-Z **36**: 99-117.
- Ostwald, W. (1926). "Ueber die viskositat kolloider hosungen in struktur-laminar und turbulezgebeit." Kolloid-Z. **38**: 261-280.
- Parker, K., R. T. Schneider, R. W. Siegel (2010). "Molecular probe technique for determining local thermal transitions: The glass transition at Silica/PMMA nanocomposite interfaces." Polymer **51**(21): 4891-4898.
- Pascual-Cosp, J., R. Artiaga, F. Corpas-Iglesias (2009). "Synthesis and characterization of a new aluminium-based compound." Dalton Transactions(32): 6299-6308.

- Paul, D. and L. Robeson (2008). "Polymer nanotechnology: nanocomposites." Polymer **49**(15): 3187-3204.
- Peng, Q.-Y., P.-H. Cong, X.-J. Liu (2009). "The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties." Wear **266**(7-8): 713-720.
- Perng, L.-H. (2001). "Comparison of thermal degradation characteristics of poly(arylene sulfone)s using thermogravimetric analysis/mass spectrometry." Journal of Applied Polymer Science **81**(10): 2387-2398.
- Perng, L. H. (2000). "Thermal degradation mechanism of poly(arylene sulfone)s by stepwise Py-GC/MS." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **38**(3): 583-593.
- Persson, P., M. Karlsson and L. O. Ohman (1998). "Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water-aluminum hydroxide interface: A potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study." Geochimica Et Cosmochimica Acta **62**(23-24): 3657-3668.
- Petreus, O., G. Lisa, E. Avram (2011). "Thermal Degradation and Pyrolysis Study of Phosphorus-Containing Polysulfones." Journal of Applied Polymer Science **120**(6): 3233-3241.
- Petrović, Z. S., I. Javni, A. Waddon (2000). "Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites." Journal of Applied Polymer Science **76**(2): 133-151.
- Porta J, G.-B. X., Tuca A. (2004). Fórmula magistral de la saliva artificial. Control de síntomas en pacientes con cáncer avanzado y terminal. A. ediciones. Madrid: p. 291-293.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Brussels.
- Pretsch, E., P. Bühlmann, C. Affolter (2000). Structure determination of organic compounds, Springer.
- Rabinowitsch, B. (1929). "Über die Viskosität und Elastizität von Solen." Z. Phys. Chem. **A145**: 1-26.
- Ramanathan T, A. A., Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, Adamson DH, Schniepp HC, Chen X, Ruoff RS, Nguyen ST, Aksay IA, Prud'homme RK, Brinson LC. (2008). "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites." Nat. Nanotechnol. **3**: 327-331.
- Rao, J. P. and K. E. Geckeler (2011). "Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters." Progress in Polymer Science **36**(7): 887-913.
- Rivaton, A. and J. L. Gardette (1999). "Photodegradation of polyethersulfone and polysulfone." Polymer Degradation and Stability **66**(3): 385-403.
- Robeson, L. M., W. F. Burgoyne, M. Langsam (1994). "High performance polymers for membrane separation." Polymer **35**(23): 4970-4978.
- Robinet, L. and M. C. Corbeil (2003). "The characterization of metal soaps." Studies in Conservation **48**(1): 23-40.
- Roonasi, P. and A. Holmgren (2009). "A Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nano-particle surface." Applied Surface Science **255**(11): 5891-5895.
- Roovers, J., R. Ethier and P. Toporowski (1990). "The Properties of RADEL R'Polysulfone." High Performance Polymers **2**(3): 151-163.
- Rozenberg, B. and R. Tenne (2008). "Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites." Progress in Polymer Science **33**(1): 40-112.
- Rozenfel'd, I. L., A. I. Loskutov and V. N. Alekseev (1982). "Adsorption of sodium oleate and water on an oxidized aluminum surface." Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science **31**(2): 233-237.
- Sawyer, W. G., K. D. Freudenberg, P. Bhimaraj (2003). "A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles." Wear **254**(5): 573-580.
- Sawyer, W. G., K. D. Freudenberg, P. Bhimaraj (2003). "A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles." Wear **254**(5-6): 573-580.
- Sebastián Laino, H. R. O. y. R. C. D. (2004). RESISTENCIA A LA ABRASIÓN DE UÑAS PARA PALA MECANICA FABRICADAS EN ADI. CONGRESO CONAMET/SAM 2004.
- Seungrok Kim (2000). "Viscosity measurement of novel polymers and additives using a conical micro twin-screw compounder." American Laboratory(USA),.

- Shu, S. Husain and W. J. Koros (2006). "A General Strategy for Adhesion Enhancement in Polymeric Composites by Formation of Nanostructured Particle Surfaces." The Journal of Physical Chemistry C **111**(2): 652-657.
- Sierros, K. A. and S. N. Kukureka (2007). "Tribological investigation of thin polyester substrates for displays." Wear **263**(7–12): 992-999.
- Silberberg, A. (1988). "Distribution of segments near the surface of a melt of linear flexible macromolecules: Effect on surface tension." Journal of Colloid and Interface Science **125**(1): 14-22.
- Springer, Ed. (1999). Rheology of Filled Polymer Systems, Shenoy, A.V.
- .
- Sun, L. H., Z. G. Yang and X. H. Li (2008). "Study on the friction and wear behavior of POM/Al₂O₃ nanocomposites." Wear **264**(7-8): 693-700.
- Sun, L. H., Z. G. Yang and X. H. Li (2008). "Mechanical and tribological properties of polyoxymethylene modified with nanoparticles and solid lubricants." Polymer Engineering & Science **48**(9): 1824-1832.
- Sur, G. S., H. L. Sun, S. G. Lyu (2001). "Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites." Polymer **42**(24): 9783-9789.
- Suzuki, M., K. Sato, N. Yoshimoto (1988). "Polymorphic behavior of erucic acid." Journal of the American Oil Chemists' Society **65**(12): 1942-1947.
- T, H. (2008). "Influence of particle properties on the viscosity of polymer–alumina composites." Ceramics International **34**(8): 2099-2105.
- Tanaka, K. (1986). "Effect of various fillers on the friction and wear of PTFE-based composites." Friction and wear of polymer composites, Elsevier, Amsterdam: 137-174.
- Tannenbaum, R., M. Zubris, K. David (2006). "FTIR Characterization of the Reactive Interface of Cobalt Oxide Nanoparticles Embedded in Polymeric Matrices." The Journal of Physical Chemistry B **110**(5): 2227-2232.
- Terrones, M., O. Martín, M. González (2011). "Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges." Advanced Materials **23**(44): 5302-5310.
- Thamaraiselvi, T. and S. Rajeswari (2004). "Biological evaluation of bioceramic materials-a review." Carbon **24**(31): 172.
- Tjong, S. C. (2006). "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites." Materials Science & Engineering R-Reports **53**(3-4): 73-197.
- Tjong, S. C. (2006). "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites." Materials Science and Engineering: R: Reports **53**(3–4): 73-197.
- Valenza, A., A. M. Visco, L. Torrisi (2004). "Characterization of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation." Polymer **45**(5): 1707-1715.
- Van De Ven, T. G. M. (1989). Colloidal hydrodynamics. Academic Press. New York.
- van den Brand, J., P. C. Snijders, W. G. Sloof (2004). "Acid–Base Characterization of Aluminum Oxide Surfaces with XPS." The Journal of Physical Chemistry B **108**(19): 6017-6024.
- Vanholder, R., A. VanLoo and S. Ringoir (1994). "CLINICAL-EXPERIENCE WITH POLYSULFONE-10 YEARS." Clinical nephrology(S13-S20 Suppl. 1).
- Villmow, T., P. Potschke, S. Pegel (2008). "Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix." Polymer **49**(16): 3500-3509.
- Volkova, T. S. and E. Y. Beider (2011). "Preparation of a polysulfone-based polymer-silicate nanocomposite." Theoretical Foundations of Chemical Engineering **45**(5): 717-725.
- Wang, J., X. Hu, M. Tian (2007). "Study on mechanical and tribological property of nanometer ZrO₂-filled polyoxymethylene composites." Polymer-Plastics Technology and Engineering **46**(5): 469-473.
- Wang, R., N. Katsube, R. R. Seghi (2003). "Failure probability of borosilicate glass under Hertz indentation load." Journal of Materials Science **38**(8): 1589-1596.

- Wang, Y., C. Suryanarayana and L. An (2005). "Phase Transformation in Nanometer-Sized γ -Alumina by Mechanical Milling." Journal of the American Ceramic Society **88**(3): 780-783.
- Wang, Z., P. Gu and Z. Zhang (2010). "Indentation and scratch behavior of nano-SiO₂/polycarbonate composite coating at the micro/nano-scale." Wear **269**(1): 21-25.
- Warfield, R. and F. R. Barnet (1972). Elastic constants of bulk polymers, DTIC Document.
- Wenz, L. M., K. Merritt, S. A. Brown (1990). "In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites." Journal of Biomedical Materials Research **24**(2): 207-215.
- Wilkes, J. O. (2006). Fluids Mechanichs For Chemical Engineers. University of Michigan, Prentice Hall.
- Williams, J. G. (1984). "Fracture mechanics of polymers." Ellis Horwood Limited, Market Cross House, Cooper St, Chichester, West Sussex, PO 19, 1 EB, UK, 1984. 302.
- Witten, T., M. Rubinstein and R. Colby (1993). "Reinforcement of rubber by fractal aggregates." Journal De Physique li **3**(3): 367-383.
- Wu, C. L., M. Q. Zhang, M. Z. Rong (2002). "Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites." Composites Science and Technology **62**(10-11): 1327-1340.
- Wu, C. L., M. Q. Zhang, M. Z. Rong (2002). "Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites." Composites Science and Technology **62**(10): 1327-1340.
- Wu, D., X. Wang, Y. Song (2004). "Nanocomposites of poly(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: Effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology." Journal of Applied Polymer Science **92**(4): 2714-2723.
- Wu, N., L. Fu, M. Su (2004). "Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles." Nano Letters **4**(2): 383-386.
- Wu, S. (1990). "Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends." Polymer Engineering & Science **30**(13): 753-761.
- Yang, Y., H. Zhang, P. Wang (2007). "The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane." Journal of Membrane Science **288**(1-2): 231-238.
- Young, R. and P. Beaumont (1977). "Failure of brittle polymers by slow crack growth." Journal of Materials Science **12**(4): 684-692.
- Young, S. K., M. A. Lotito and T. S. Keller (1998). "Friction reduction in total joint arthroplasty." Wear **222**(1): 29-37.
- Yu, Z.-Q., S.-L. You, Z.-G. Yang (2011). "Effect of Surface Functional Modification of Nano-Alumina Particles on Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites." Advanced Composite Materials **20**(5): 487-502.
- Yudin, V. E., G. M. Divoux, J. U. Otaigbe (2005). "Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites." Polymer **46**(24): 10866-10872.
- Yudin, V. E., J. U. Otaigbe, S. Gladchenko (2007). "New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties." Polymer **48**(5): 1306-1315.
- Zhang, C., Y. Guo and R. D. Priestley (2011). "Glass transition temperature of polymer nanoparticles under soft and hard confinement." Macromolecules **44**(10): 4001-4006.
- Zhang, G., A. Schlarb, S. Tria (2008). "Tensile and tribological behaviors of PEEK/nano-SiO₂ composites compounded using a ball milling technique." Composites Science and Technology **68**(15): 3073-3080.
- Zhang, H.-j., Z.-z. Zhang, F. Guo (2009). "Enhanced wear properties of hybrid PTFE/cotton fabric composites filled with functionalized multi-walled carbon nanotubes." Materials Chemistry and Physics **116**(1): 183-190.
- Zhang, L., R. He and H.-C. Gu (2006). "Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles." Applied Surface Science **253**(5): 2611-2617.
- Zhang, M. and R. P. Singh (2004). "Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL₂O₃ nanoparticles." Materials Letters **58**(3-4): 408-412.
- Zhang, Z., J.-L. Yang and K. Friedrich (2004). "Creep resistant polymeric nanocomposites." Polymer **45**(10): 3481-3485.
- Zhang, Z. Z., Q. J. Xue, W. M. Liu (1998). "Friction and wear behaviors of several polymers under oil-lubricated conditions." Journal of Applied Polymer Science **68**(13): 2175-2182.

- Zhong, Y., G. Xie, G. Sui (2011). "Poly (ether ether ketone) composites reinforced by short carbon fibers and zirconium dioxide nanoparticles: Mechanical properties and sliding wear behavior with water lubrication." Journal of Applied Polymer Science **119**(3): 1711-1720.
- Zhou, J., M. Unlu, J. A. Vega (2009). "Anionic polysulfone ionomers and membranes containing fluorenyl groups for anionic fuel cells." Journal of Power Sources **190**(2): 285-292.
- Zhou, R. J. and T. Burkhart (2010). "Optical Properties of Particle-Filled Polycarbonate, Polystyrene, and Poly(methyl methacrylate) Composites." Journal of Applied Polymer Science **115**(3): 1866-1872.
- Zumgahr, K. H. (1988). "MODELING OF 2-BODY ABRASIVE WEAR." Wear **124**(1): 87-103.